This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Chemical Library
TP
977
.K76

Ueber das Harz von Dammara orientalis

(Manila-Copal)

und

Ueber das siebenbürgische Resina Pini von Picea vulgaris (Link).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Bern

von

M. Koch, Apotheker

aus Jena.

Druck von Anton Kämpfe in Jena.

1902.

Hosted by Google

Von der philosophischen Fakultät auf Antrag des Herrn Professor Dr. Tschirch angenommen.

Bern, den 29. April 1902.

Prof. Dr. **Ed. Fischer**
z. Z. Dekan.

Hosted by Google

Seinem lieben Schwager

Pfarrer Günther

gewidmet

vom Verfasser.

Hosted by Google

Hosted by Google

Ueber das Harz von Dammara orientalis (Manila-Copal).

Einleitung.

Der Name Copal ist ein Kollektiv- oder Sammelname für recente, recent-fossile und fossile Harze, welche sich meistens aus den Familien der Coniferen, Dipterocarpeen, Cynometreen und Amherstieen rekrutieren. Das Aussehn derselben ist, je nachdem sie gewaschen, geschält oder naturell sind, verschieden; sie sind fest, mehr oder weniger glasig hart, mehr oder weniger durchsichtig, von gelblicher bis roter Farbe, mit oder ohne facettierte Oberfläche (Gänsehaut). Man unterscheidet nach Dieterich[1]) in der Hauptsache folgende fossile, recent-fossile und recente Sorten:

„ostafrikanische, westafrikanische, südamerikanische, ostindische und Kowrie-Copale".

In diese grösseren Abteilungen reihen sich ungefähr folgende Sorten ein:

1. Ostafrikanische: Zanzibar- (beste und härteste Sorte, schmilzt erst über 400 °), Mazambique- und Madagascar-Copal.

---

1) Dieterich, Analyse der Harze.

Hosted by Google

2. Westafrikanische: Junger Copal von Sierra Leone, Kieselcopal von Sierra Leone, Gabon-, Loango-, Angola-, Benguela- und Congo-Copal. Benguela- und Angola-Copal sind als „Ocota Cocoto“ und Muccocota-Gummi im Handel.
3. Amerikanische: Courbaril-Copal (von Hymenaea Courbaril) und Copal von anderen Hymenaea-arten, wie Hymenaea admirabilis, stilbocarpa etc., auch „Anime“ genannt.
4. Ostindische: Manila-Copal. Dieser Copal wird auch als „weisser Dammar“ bezeichnet.
5. Kowrie-Copale: von Dammara australis (Conifere), wird als „neuseeländischer Dammar“ bezeichnet.

Da das Waschen der Copale öfters an zweiter oder dritter Stelle geschieht, so hat man den Zanzibar-Copal auch als „Salem“ und Bombay-Copal bezeichnet, da Nordamerika grosse Copalwäschereien besitzt und viel Copal über Bombay — wenigstens früher — in den Handel kam. Weisser Zanzibar-Copal oder „Zanzibar-Copal in Kugeln“ wird in Zanzibar als „Baum-Copal“ gehandelt und kommt unter ersterem Namen auch zu uns; derselbe ist minderwertig und ziemlich weich. Der „Chakazzi-Copal“ kommt meist als „Zanzibar-Copal ohne Gänschaut“ in den Handel. Seltenere Copale sind Inhambane- und Accra-Copal. Nach den neueren Untersuchungen von Gilg[1]) sind die Madagascar- und Zanzibar-Copale, die ja sehr viel übereinstimmende Eigenschaften zeigen, beide von derselben Stammpflanze (Trachylobium verrucosum) abzuleiten, da Trachylobium verrucosum und mossambicum identisch sind.

Nach Wiesner[2]) werden die Copale von Kalkspat geritzt. Einige haben die Härte des Steinsalzes: Copale von Sierra Leone, Gabon, Angola. Härter als Steinsalz, aber noch

1) Gilg, Chem. Revue, 1898, Heft 8 u. 9.
2) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches.

Hosted by Google

weicher als Kupfervitriol sind: Copale von Zanzibar und Mozambique. Weicher als Steinsalz sind: Benguela-, Kowrie- und Manila-Copale. Die Härteskala ist somit folgende: 1. Copal von Zanzibar, 2. Mazambique-, 3. Sierra Leone- (Kieselcopal), 4. Gabon-, 5. Angola-, 6. Benguela-, 7. Kowrie-, 8. Manila- und 9. Courbaril-Copal.

Die ostafrikanischen Copale sind fossil, die westafrikanischen recent-fossil, der Kowrie-Copal recent-fossil, die südamerikanischen Copale recent, während über die indischen etwas Sicheres in dieser Richtung noch nicht bekannt ist.

Nach Worlée rechnen zu den harten Copalen: Zanzibar-, Sierre Leone-, Benguela-, Angola-, zu den weichen: westindischer Kugel-Kowrie- und Manila-Copal.

Nach Zucker sind harte Copale:

Zanzibar-, Sierra Leone-, Benguela- und Angola-Copal, weiche Copale: Accra-, Manila- und Kowrie-Copal.

Alle Copale werden sowohl nach Farbe, weiss, hell- bis dunkelrot und danach, ob sie naturell, geschält, halbgeschält sind u. s. w., im Handel unterschieden. Die Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkte schwanken je nach Abstammung und Alter. Schmelzpunkte wurden konstatiert bis 340° C. Die härtesten Sorten schmelzen am höchsten. In Alkohol lösen sich die weicheren Sorten nur teilweise, die härteren fast gar nicht. Rosmarin- und Cajeputöl lösen fast alle Copale, nicht aber Bernstein. Fast alle Copale sind in Terpentinöl löslich, nach dem Schmelzen oder Destillieren nehmen auch die vorher nur teilweise löslichen Copale meist die Eigenschaft einer völligen Löslichkeit in Terpentinöl und fetten Oelen an. Diese Löslichkeit der geschmolzenen und destillierten Copale in Terpentinöl und fetten Oelen ist für ihre technische Verwendung von grossem Werte. Viele Copale wurden auch, nachdem sie längere Zeit in der Sonne gelegen und Sauerstoff aufgenommen hatten, löslich, oder zeigten wenigstens leichtere Löslichkeit als vorher. Die Copale sollen nach Andres in starkem (wasserfreien) Alkohol löslich sein,

Hosted by Google

wenn sie vorher in Aether gequollen sind. Auch Mischungen von Terpentinöl und absolutem Alkohol sollen ein gutes Lösungsmittel für weiche Copale sein. Als bestes Lösungsmittel für ungeschmolzenen und nicht destillierten Copal empfiehlt Andres eine Mischung von Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Um die Copale in löslichen Zustand überzuführen, werden dieselben bekanntlich entweder bei 200 bis 220° C mehrere Tage erhitzt, oder man destilliert sie trocken (bis 25 Proz. werden abdestilliert, Nebenprodukt ist Copalöl, welches wieder als Lösungsmittel dient) bei 380 bis 400° C. Nach der Destillation ist der Copal in Terpentinöl löslich und zwar je nach der Menge des abdestillierten Copalöls. Das, was die Copale bei der Destillation an Löslichkeit gewinnen, büssen sie jedoch an heller Farbe ein. Die Copale werden zu Lackfirnissen, sogenannten Fettlacken (durch Eintragen von geschmolzenem Copal in Leinölfirniss) und gewöhnlichen Lacken verwendet.“ Nach Schibler[1]) geht bei der Destillation des Copales noch ein Oel über, das aus Terpen $C_{10}H_{16}$, 160—165° Siedepunkt, specifisches Gewicht 0,965 und einem sauerstoffhaltigen Oel besteht, ausserdem noch eine Säure enthalten soll. Medizinisch hat man Copal zur Herstellung von Zahnkitt mit Asbest benutzt.

Ueber die Geschichte der Copale ist wenig bekannt, nach Th. Schreeger bezeichneten die Indianer alle durchsichtigen Harze mit dem Worte „Copalli“, nach J. A. H. Myrry ist Copalli ein mexikanisches Wort, welches für Weihrauch gebraucht wurde. In Europa war der Copal am Ende des achtzehnten Jahrhunderts bekannt und diente gewerblichen Zwecken.

Manila-Copal.

Fast alle Autoren leiten den Manila-Copal von Vateria indica, einer Dipterocarpee, ab, was aber, wie Wiesner an

1) Schibler, Ann. Chem. Pharm. 113, 338.

Hosted by Google

Ort und Stelle fand, unrichtig ist. Wiesner[1]) schreibt: „Die Verbreitungsbezirke der angeblichen Stammpflanze der Manila-Copale fallen mit den Herkunftsländern dieses Harzes nicht zusammen. Vateria indica bewohnt das indische Festland und zwar Vorderindien, von Canora (an der Malabarküste) bis Travancore (in der Präsidentschaft Madras), während die Manila-Copale von den Sundainseln (Sumatra, Java, Borneo und Celebes), den Philippinen (insbesondere Luzon mit der Hauptstadt Manila) und Molukken (Amboina, Ternate, Batjan u. s. w.) kommen. Authentische Proben vom Harze der Vateria indica befinden sich im India Museum zu London, sie stammen von Madras, Travancore, Mysore und einigen anderen Orten Vorderindiens.

Die Verbreitung der Dammara orientalis steht im vollen Einklang mit der Herkunft der Manila-Copale. Dieser Baum ist nämlich auf dem indischen Archipel heimisch, insbesondere auf den Sundainseln, Philippinen und Molukken, und fehlt auf dem indischen Festlande. Der genannte Baum ist in seiner Heimat stark verbreitet und ist einer der harzreichsten Bäume, die überhaupt existieren. Wie Miquel[2]) angiebt, fliesst das Harz der Dammara orientalis in grossen Massen aus dem Stamme hervor, vereinigt sich stellenweise, besonders an den Wurzeln, zu grossen Klumpen, wird häufig durch die Flüsse fortgeführt und sammelt sich nicht selten an den Ufern in felsblockartigen Massen an. Daher denn auch der malayische Name Dammar batu (batu [mal.] = Stein). Diesen Dammar batu hat man nun für den Dammar des europäischen Handels gehalten; er ist aber von dem Dammar des europäischen Handels gänzlich verschieden und ist vielmehr, was merkwürdigerweise gänzlich übersehen wurde, nichts anderes als Manila-Copal.“

1) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, p. 284—294.

2) Miquel, Flora von Nederlandsch-Indië, III, p. 1070 und Supplement I, p. 86.

Hosted by Google

Die Untersuchungen, welche Wiesner angestellt hat, lassen sich dahin znsammenfassen, dass das für Europa so wichtige Handelsprodukt, welches seit langer Zeit als Manila-Copal bezeichnet wird, das Harz von Dammara orientalis ist. Charakteristisch zur Erkennung von Harzen der Dipterocarpeen und Coniferen ist nach Mauch[1]) die Unlöslichkeit der ersteren in Chloralhydratlösungen; Dammarsorten, Kolophon, Kowrie- und Manila-Copale sind ganz oder teilweise darin löslich. Demnach ist ein Mittel gegeben zu entscheiden, ob Vateria indica als Stammpflanze der Manila-Copale angesehen werden kann oder nicht. Die Manilacopale lösen sich in Chloralhydratlösungen. Mauch hat das Harz von Vateria indica auf seine Löslichkeit in Chloralhydratlösung geprüft und gefunden, dass es darin nur aufquillt. Desgleichen hat Wiesner das Verhalten einer grossen Anzahl Proben der käuflichen Manila-Copale und aus Java mitgebrachten Harzen von Dammara orientalis zu Chloralhydratlösungen geprüft und alle darin löslich gefunden, ein neuer Beweis, dass Vateria indica nicht die Stammpflanze der Manila-Copale sein kann.

„Die Grösse der natürlichen Stücke der Manila-Copale variiert sehr. Im Handel erscheint er häufig in Form von Bruchstücken, welche oft mehrere Centimeter Länge aufweisen. Dies lässt schliessen, dass die natürlichen Stücke sehr beträchtliche Dimensionen annehmen können, was ja aus der Miquel'schen Beschreibung des Harzes von Dammara orientalis hervorgeht. Nach Andès kommen im Handel hin und wieder Stücke vor, welche ein Gewicht von 40 kg erreichen.“ Die Sammlung des pharmazeutischen Institutes zu Bern besitzt ein Stück Manilacopal von 20 cm Durchmesser und 3 kg Schwere. Doch finden sich auch kleinkörnige Sorten vor, ja in neuester Zeit kommt dieser Copal auch in gemahlenem Zustande auf

---

1) Mauch, Ueber phys.-chem. Eigenschaften des Chloralhydrats u. s. w. Dissert. Strassburg 1898.

Hosted by Google

den Markt. Die natürliche Form der Stücke ist klumpig, knollenförmig, auch tropfsteinartig. In der Regel besteht die Handelsware aus Bruchstücken, so dass sich die natürliche Gestalt der Stücke nicht mehr beurteilen lässt.

Die Oberfläche der Manila-Copale ist im Vergleich zur Innenseite matt. Eine eigentliche Verwitterungskruste, wie sie sich an den gegrabenen ost- und westafrikanischen Copalen und auch an dem Kowrie-Copal findet, kommt bei dem Manila-Copal nicht vor. Indes zeigt die Oberflächenschicht namentlich bei den trüben, milchigen Sorten einige charakteristische Besonderheiten. Die Oberflächenschicht solcher Kopale wird beim Liegen bis zu einer Tiefe von einigen Millimetern dunkler infolge eines später zu erörternden Sinterungsprozesses. Aber diese dunklere Schicht wird oberflächlich, wie es scheint, durch gegenseitige Abreibung der Stücke weiss. Doch bedeckt manchmal eine weissliche oder gelbliche, etwa papierdünne Verwitterungsschicht, die natürlichen Stücke, welche wahrscheinlich infolge lang andauernder Einwirkung der Luft und des Wassers beim Fortschwemmen der Stücke durch Bäche oder durch Regen sich gebildet hat.

Die Farbe der Manila-Copale variiert ausserordentlich. Gewöhnlich ist dieser Copal bernsteingelb, mit einer Neigung ins milchweisse, bräunliche, rauchgraue. Doch geht die Farbe auch ins honiggelbe, honigbraune, tiefbraune, auch ins schwärzliche und grünliche über. Ein und dasselbe Stück ist oft verschiedenartig, wolkig, opalartig gestreift. Durch Liegen an der Luft werden alle milchig getrübten Sorten dunkler, was sich namentlich an Bruchstücken leicht verfolgen lässt. Im Innern opak und weiss, fast wie Milch, werden sie beim Liegen an der Luft oberflächlich dunkel. Bei mikroskopischer Untersuchung erkennt man, dass die milchig getrübte Innenmasse von zahllosen, kugelförmigen oder ellipsoidischen, von einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit (Harzlösung in ätherischem Oele) erfüllten Hohlräumen durchsetzt ist. Beim Liegen

Hosted by Google

an der Luft verschwindet die Flüssigkeit, das Harz sintert zusammen zu einer dem freien Auge homogen erscheinenden Masse, welche bei mikroskopischer Untersuchung farblos, stellenweise aber gelb und braun gefleckt sich darstellt. Stellenweise erscheinen die Stücke des Manila-Copals klar und fast farblos, völlig klare Stücke sind ausserordentlich selten.

Der Bruch ist muschelig, die frische Bruchfläche zeigt in der Regel ausgesprochenen Fettglanz. Nur alte, lang abgelagerte Stücke bieten Uebergänge von Fett- zu Glasglanz dar. Die mit der Nadel geführten Strichlinien sind stets splitterig, es gilt dies sowohl für das milchig getrübte (ölhaltige), als für das vollkommen homogen und durchsichtig gewordene Harz.

Die Härte stimmt bei den verschiedensten Sorten überein. Sowohl die milchigen (ölhaltigen), als die homogen gewordenen (ölfreien) Sorten ritzen den Gips. Nur muss man den Ritzversuch mit scharfkantigen Splittern des Harzes vornehmen. An Härte stimmen die verschiedenen Sorten des Manila-Copals mit dem Steinsalz überein, sie sind um eine eben noch erkennbare Spur weicher als jenes.

Der Geruch des Manila-Copals ist auffallend und tritt besonders scharf hervor, wenn man das Harz auf der Handfläche reibt. Der Geruch ist angenehm balsamisch, erinnert an den Geruch der gewöhnlichen Coniferenharze, ist aber viel angenehmer.

Der Geschmack ist aromatisch. Beim Kauen haftet das Harz an den Zähnen.

Unter den mittelharten bis weichen Copalen wird derzeit kein einziger in der Fabrikation der Copallacke so häufig angewendet als der Manila-Copal; er repräsentiert überhaupt die gemeinste Sorte von Copalen, welche sich gegenüber den gleichfalls massenhaft in den Handel gebrachten harten westafrikanischen Copalen durch grosse Billigkeit auszeichnet. Nach dem Preisblatt des Hamburger Exporthauses Schütz & Co. beträgt der Preis für 100 kg Manila-Copal 50—150 Mark.“

Hosted by Google

Der Handel kennt folgende Sorten von Manila-Copal: Manila-Copal gelbrot, hart — Manila-Copal hart extraweiss — Manila-Copal spritlöslich gelbrot — Manila-Copal hart extrafein blond — Manila-Copal hart braun — Manila-Copal weich gelbrot — Manila-Copal extrafein gelb.

Bisherige Untersuchungen des Manila-Copals.

Bei der grossen Menge von Copalsorten sind die rein analytischen Resultate selten, genau untersucht sind bis jetzt nur der Zanzibar-Copal [1]) und der Kowrie-Busch-Copal [2]). Von Manila-Copal ist folgendes bekannt:

Analysiert wurde dieser Copal von Professor Schibler in Aarau auf Veranlassung einer dortigen Copalölfabrik. Schibler[3]) fand, dass

0,365 g Manila-Copal 1,036 CO_2 und 0,329 H_2O gaben.

Bei der trockenen Destillation dieses Copals schmolz er zuerst zu einer dicken, zähen Flüssigkeit zusammen. Hierauf ging er unter starkem Aufblähen in eine klare Flüssigkeit über von stark saurer Reaktion, welcher Oeltropfen beigemischt waren. Zu gleicher Zeit sinterte die Masse in der Retorte zusammen, wurde ganz dünnflüssig und leichtbeweglich. Von nun an bestand das Destillat aus einem Oele von eigentümlichem Geruch mit nur wenig H_2O gemischt. In der Retorte verblieb zuletzt nur ein geringer Rückstand von dunkelbrauner Farbe, der in der Kälte zu einer zähen, pechartigen Masse erstarrte.

Das Destillat wurde in drei Portionen aufgenommen, und zwar:

---

1) Stephan, Ueber den Zanzibar-Copal. Dissertation Bern.

2) Niederstadt, Ueber den neuseeländischen Kowrie-Busch-Copal. Dissertation Bern.

3) Schibler, Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. CXIII, p. 338.

Hosted by Google

1. Portion von 160—165° ($^1/_2$ der Gesamtmenge ging hier weg)
2. „ „ 165—215°
3. „ „ 215—260°.

Die erste Portion war gelblich gefärbt und wurde vor der Analyse mit Aetzkalilösung behandelt. Hierbei entfärbte sie sich, wurde alsdann über $CaCl_2$ getrocknet, wieder destilliert und der Analyse unterworfen:

0,153 g gaben 0,475 CO_2 und 0,164 H_2O
0,174 „ „ 0,540 „ „ 0,184 „

Es wurde hier ein Kohlenwasserstoff bestimmt von der Formel $C_{20}H_{16}$ mit dem spec. Gewicht 0,951, der bei 160° C überging.

Die zweite Portion stellte ein farbloses Oel dar, mit einem schwachen Stich ins gelbliche. Diese Portion wurde ebenfalls, mit Aetzkali versetzt stehen gelassen und öfter umgeschüttelt. Nach Entwässern mit $CaCl_2$ wurde sie alsdann destilliert.

Die Analyse ergab:

0,237 g gaben 0,735 CO_2 und 0,244 H_2O

von der Zusammensetzung C 84,53 H 11,32 O 4,15.

Die dritte Portion bestand aus einem bei 215—260° übergegangenen dickflüssigen, gelben Oel von der Zusammensetzung: C 74,18 H 10,23 O 15,59.

Ausserdem wurde in dem rohen Oele noch eine mit H_2O ausziehbare Säure gefunden, welche an Bleioxyd gebunden, durch H_2S wieder ausgeschieden, zu einer rotbraunen Masse mit Nadeln eintrocknete und deren Baryumsalz einen rotbraunen Syrup bildete.

Der Zweck meiner Arbeit soll nun sein, im folgenden über den Gang und die Ergebnisse der Untersuchungen des Manila-Copales zu berichten. Die Arbeiten hierüber wurden im pharmazeutisch-chemischen Institute der Universität Bern unter persönlicher Leitung von Herrn Professor Dr. Tschirch ausgeführt.

Hosted by Google

I. Manila-Copal spritlöslich, weich (matt).

Rohmaterial.

Zur Vergleichung wurden von mir zwei im Aussehn und Verhalten verschiedene Manila-Copale herangezogen. Der zuerst untersuchte, welchen ich nach einem Musterexemplar der Berner pharmakognostischen Sammlung bezog, stammte aus der Copalwäscherei der Firma W. Traine jr. in Mainz. Er zeigte ganz die Eigenschaften eines guten Copals, auch garantierte mir die Firma für einen durchaus echten Manila-Copal von sicherer Provenienz. Er bestand aus unregelmässigen klumpigen Stücken, welche die Grösse einer Walnuss besassen. Die Farbe war gelbrot, schwach durchscheinend, die Stücke waren mit einem weissen Pulver schwach bedeckt. Der Bruch war glasig hart und muschelig, die frische Bruchfläche fettglänzend, der Geruch balsamisch, welcher noch besonders beim Reiben des Harzes auf der Handfläche hervortrat. Das Harz besass einen angenehm aromatischen Geschmack, beim Kauen haftete es an den Zähnen. In fein verteiltem Zustande im Wasser liegend, zeigte der Manila-Copal eine ziemlich lebhafte Molekularbewegung. Der Schmelzpunkt des gepulverten und im Exsiccator über H_2SO_4 getrockneten Harzes lag bei 115°. In Alkohol und 80 % Chloralhydratlösung war das Harz klar löslich, fast löslich in Aceton, teilweise in Essigäther, Chloroform, Toluol, Benzol, Eisessig und Methylalkohol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in Aether machte

Hosted by Google

ich die Beobachtung, dass sich der Manila-Copal in wenig Aether löste, jedoch bei weiterem Zusatz von Aether sich dauernd trübte. Ich lasse nun anschliessend noch eine Tabelle folgen, welche zeigen soll, wie sich die verschiedenen Manila-Copale in Bezug auf ihre Löslichkeit verhalten.

Siehe Tabelle (Seite 17).

Säure- und sog. Verseifungszahlen.

Zur Prüfung der Harze auf Reinheit und Identität wurde die Feststellung von sog. Säure-, Verseifungs- und Ester- resp. Aether- oder Anhydridzahlen vorgeschlagen und zwar zuerst von Kremel[1]), von Schmidt und Erban[2]), Beckurts und Brüche[3]). Dann haben sich noch besonders E. und K. Dieterich[4]) eingehend damit beschäftigt.

Als Säurezahl bezeichnet man bekanntlich die Anzahl der Milligramme KOH, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder indirekten (Rück-) Titration zu binden vermag. Die Verseifungszahl bedeutet die Anzahl der Milligramme KOH, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heissem Wege bindet. Die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl nennt man die Ester-, Aether-, resp. Anhydridzahl. Zu den Titrationen verwendete ich eine alkoholische $n/_2$ KOH und eine alkoholische $n/_2$ H_2SO_4, als Indikator stets Phenolphtalein. Die verbrauchten ccm $n/_2$ KOH mussten selbstverständlich stets mit 28 multipliziert werden.

Jodzahl.

Auch die Aufstellung der Hübl'schen Jodzahl nahm ich

1) Notizen zur Prüfung der Arzneimittel, Balsame, Harze und Gummiharze, Pharm. Post (1886), p. 445.

2) Quantitative Reaktionen zur Ausmittelung einiger Harze, Monatshefte f. Chemie (1886), p. 665.

3) Experimentelle Untersuchungen über die Wertbestimmungen der Balsame und Harze, Archiv d. Pharmacie (1892), p. 64.

4) Helfenberger Annalen.

Hosted by Google

Name	Alkohol	Aether	Chloroform	Petroläther	Toluol	Aceton	Benzol	Eisessig	Essigäther	80 % Chloralhydratlösung	Methylalkohol	Tetrachlorkohlenstoff
Manila-Copal gelbrot hart	Trüb löslich	Nicht ganz löslich, Lösung opalescierend	Teilweise löslich	Nur zum geringen Teil löslich	Teilweise löslich	Fast ganz löslich	Teilweise löslich	Teilweise löslich	Zum grössten Teil löslich	Teilweise löslich	Teilweise löslich	Wenig löslich
						in Aceton-Benzol klar löslich						
Manila-Copal hart extraweiss	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Manila-Copal spritlöslich gelbrot	Klar löslich	in wenig Aether löslich opalescierend	desgl.	desgl.	desgl.	löslich	desgl.	desgl.	klar löslich	klar löslich	desgl.	desgl.
Manila-Copal hart extrafein blond	Trüb löslich	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	Fast löslich	desgl.	desgl.	Zum grössten Teil löslich	desgl.	desgl.	desgl.
Manila-Copal hart braun	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	löslich	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Manila-Copal weich gelbrot	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	fast ganz löslich	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Manila-Copal extrafein gelb	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	Teilw. löslich	desgl.	desgl.

Hosted by Google

in meine Untersuchungen mit auf. Die Jodzahl giebt bekanntlich die Menge Jod in Prozenten an, welche das Harz aufzunehmen vermag. Als Vorschriften dienten mir die von Beckurts[1]) und Schmidt[2]).

Säure- und sog. Verseifungszahlen des Manila-Copals.

Säurezahl.

a) Direkt titriert

1 g Rohharz brauchte 4,8 ccm $n/_2$ KOH = 134,4		
1 „ „ „ 4,8 „ „ = 134,4	S.Z. d.	
1 „ „ „ 4,8 „ „ = 134,4		

b) Zurücktitriert

1 g Rohharz brauchte 6,2 ccm $n/_2$ KOH = 173,6		
1 „ „ „ 6,1 „ „ = 170,8	S.Z. ind.	
1 „ „ „ 6,2 „ „ = 173,6		

sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Rohharz brauchte 6,8 ccm $n/_2$ KOH = 190,4		
nach 2 × 24 Std. 1 g Rohharz brauchte 6,8 ccm $n/_2$ KOH = 190,4	V.Z. k.	
nach 3 × 24 Std. 1 g Rohharz brauchte 6,8 ccm $n/_2$ KOH = 190,4		

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Rohharz brauchte 6,8 ccm $n/_2$ KOH = 190,4		
nach 2 Std. 1 g Rohharz brauchte 6,7 ccm $n/_2$ KOH = 187,6	V.Z. h.	
nach 3 Std. 1 g Rohharz brauchte 6,8 ccm $n/_2$ KOH = 190,4		

1) Beckurts analyt. Chemie, S. 338.
2) Schmidt, organ. Chemie.

Hosted by Google

Betrachtet man diese Zahlen, so findet man, dass die Säurezahl zwischen 134,4 und 173,6 liegt, die sog. Verseifungszahl zwischen 187,6 und 190,4. Es besteht demnach zwischen indirekter und direkter Säurezahl ein ziemlicher Unterschied. Schon Dieterich hat bei seinen Untersuchungen beobachtet, dass die indirekten Werte oftmals höher sind als die direkten. Im übrigen stimmen die gefundenen Zahlen mit denen anderer Autoren überein.

Jodzahl.

1 g	Rohharz	bindet	43,6	ccm	$n/_{10}$ J	Im Mittel = 43,6	Ges. Jodzahl = 55,37
1 „	„	„	43,6	„	„		
1 „	„	„	43,6	„	„		

Trockene Destillation.

Ueber das Vorkommen von Bernsteinsäure in den Copalen finden sich in der Litteratur widersprechende Angaben. Um nun Näheres zu erfahren, wie es sich damit bei dem Manila-Copal verhält, unterwarf ich 100,0 feingepulverten Copals in einer tubulierten 500,0-Retorte, welcher ein Thermometer eingesenkt war, auf dem Sandbade mittels eines Rundbrenners der trockenen Destillation. Die Substanz fing zuerst an sich zu bräunen, blähte sich dann auf und schmolz schliesslich zu einer zähen Flüssigkeit zusammen, welche anfangs heftig schäumte. Hierbei entwickelten sich dicke, weisse Dämpfe, welche nach und nach aufhörten, dabei stieg die Temperatur bis 100° und höher. Wasser destillierte zuerst über etwa 2,0, bei 160—170°, dann ein hellgelbes, leichtbewegliches Oel, welches stark sauer reagierte und den Geruch nach Terpentin und Harzölen hatte. Bei längerem Stehen an der Luft nahm es eine rötlichbraune Farbe an. Die Ausbeute betrug gegen 18,0. Nachdem die Vorlage gewechselt war, wurde die Temperatur gesteigert bis 210°. Hierbei ging ein schwereres Oel über, welches rotbraun gefärbt war und einen empyreumatischen

Hosted by Google

Geruch besass, es reagierte neutral. Die gesondert aufgefangene Flüssigkeit betrug 30,0. Von 210–220° war das übergehende Destillat von schwarzbrauner Farbe, es fluorescierte stark und roch kräftig nach Teer, es reagierte ebenfalls neutral. Die Ausbeute betrug 40,0. Die Temperatur wurde dann noch bis 250° und höher gesteigert, grüne Dämpfe entwickelten sich hierbei und eine dicke Schmiere floss ab, welche am unteren Retortenhals zu einer festen Masse erhärtete, sie hatte ein Gewicht von 5,0. Als Rückstand verblieb eine schwarze glänzende Masse, es war Kohle. Die hiermit beendete Destillation hatte cirka zehn Tage in Anspruch genommen.

Schon bei der Destillation von 160—170° setzten sich am oberen Retortenhals geringe Mengen von Kristallen ab; dieselben wurden vorsichtig herausgenommen und untersucht. Da die Vermutung nahe lag, dass Bernsteinsäure vorhanden sein könnte, stellte ich mit den Kristallen die entsprechenden Reaktionen auf diese Säure an. Die Kristalle wurden in NH_3 gelöst und die Lösung vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert.

Chlorcalcium bewirkte in der Lösung keinen Niederschlag, wohl aber trat auf Zusatz von Alkohol eine Fällung von bernsteinsaurem Kalk ein, die sich in Salmiaklösung leicht auflöste, auf weiteren Zusatz von Alkohol aber wieder auftrat.

Eisenchlorid bewirkte in der neutralen Lösung einen bräunlich blassroten, voluminösen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, der in überschüssigem Ammoniak nicht löslich war. Mit Bleiacetat entstand ein weisser, amorpher Niederschlag von bernsteinsaurem Blei, welcher sich in überschüssigem Bleiacetat wieder löste.

Chlorbaryum liess einen weissen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt ausfallen, welcher sich in HCl löste. Hiermit war demnach der Beweis erbracht, dass Bernsteinsäure bei der Destillation abgeschieden wird. Ob die Bernsteinsäure im Harz fertig gebildet vorkommt oder

Hosted by Google

sich erst bei der trockenen Destillation bildet, konnte ich der geringen Menge wegen nicht entscheiden.

Es war mir nun noch darum zu thun, die in den Destillaten etwa vorhandenen Fettsäuren wie Essig- und Ameisensäure nachzuweisen. Da die bei 160—170° übergegangene Flüssigkeit stark sauer reagierte, prüfte ich dieselbe zuerst auf genannte Säuren.

Die Ameisensäure konnte ich mittels Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung durch ihre reduzierenden Eigenschaften nachweisen.

Quecksilberchlorid rief in der neutralisierten Flüssigkeit nach kurzem Stehen eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür hervor, das sich auf Zusatz von Ammoniak schwarz färbte. Mit Silbernitrat entstand ein schwarzer Niederschlag, am folgenden Tage zeigte sich dann ein sehr gut sichtbarer Silberspiegel.

Die Prüfung auf Essigsäure ergab ebenfalls ein positives Resultat. Wenige Tropfen der Flüssigkeit mit konzentrierter H_2SO_4 erwärmt, gaben auf Zusatz von Alkohol den charakteristischen Essigäthergeruch. Auf Zusatz von $FeCl_3$ entstand ein braunroter Niederschlag von basisch essigsaurem Eisenoxyd, während die überstehende Flüssigkeit klar und farblos blieb.

Bitterstoff.

Bitterstoff nennt man eine grosse Anzahl stickstofffreier, aus C, H und O bestehender, bitterschmeckender, farbloser oder nur schwach gefärbter Körper, welche fertig gebildet im Pflanzenreiche vorkommen. Viele Harze enthalten einen solchen Bitterstoff, auch der Manila-Copal.

Zur Isolierung des Bitterstoffes benutzte ich die Methode der Extraktion mittels heissen Wassers. Zu diesem Zwecke übergoss ich 100,0 feingepulverten Copals wiederholt mit heissem destillierten Wasser, vereinigte die abfiltrierten Flüssig-

Hosted by Google

keiten und dampfte sie auf dem Dampfbade vorsichtig ein. Die anfangs helle Flüssigkeit veränderte ihre Farbe je nach ihrer Konzentration, sie wurde zuerst gelb und schliesslich schied sich ein dickes, braunes, bitterschmeckendes, in H_2O unlösliches Extrakt aus, von dem ich die Flüssigkeit abfiltrierte. Die von dem Extrakt abfiltrierte Flüssigkeit schmeckte ebenfalls intensiv bitter. Da sich selbst nach langer Zeit keine Kristallisation einstellte, beschränkte ich mich auf die allgemeinen Reaktionen, wie sie bei Bitterstoffen in Anwendung gebracht werden, nämlich wässerige Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösungen. Während Eisenchlorid und Gerbsäure nur geringe Trübungen hervorriefen, liess Bleiacetat einen gelblichweissen Niederschlag ausfallen, welcher sich nach einiger Zeit am Boden des Reagenzglases absetzte.

Methode der Untersuchung.

Da es sich, wie man wohl mit Bestimmtheit annehmen kann, um ein Coniferenharz handelt, benutzte ich dieselbe Methode, wie sie im pharmazeutisch-chemischen Institute zu Bern von Herrn Professor Dr. Tschirch eingeführt worden ist und schon von verschiedenen seiner Schüler bei der Behandlung von Coniferenharzen angewendet wurde.

Vor allen Dingen war mir daran gelegen, in dem Manila-Copal eine kristallisierende Substanz resp. Säure nachzuweisen, sie hinreichend und in analysenreiner Form zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde die ätherische Lösung des Harzes fraktioniert zuerst mit einer 1 % wässerigen Ammoniumcarbonatlösung, dann mit einer 1 % Natriumcarbonatlösung und zuletzt mit einer 1 % Kalihydratlösung im Scheidetrichter möglichst vor Licht geschützt ausgeschüttelt. Bei dieser Methode sei bemerkt, dass vor jeder neuen Zugabe von Salzlösung zur ätherischen Harzlösung der beim Ausschütteln durch Lösen in Wasser verloren gehende Teil des Aethers wieder ersetzt werden muss, da sich sonst die Harzlösung zu

Hosted by Google

sehr konzentriert, bei weiterem Ausschütteln eine emulsionsartige Beschaffenheit annimmt und sich dann eine Trennung beider Flüssigkeiten nur ungenügend oder gar nicht mehr bewerkstelligen lässt. Auch ist noch zu bemerken, dass die Ausschüttelungen von dem Aether durch vorsichtiges gelindes Erwärmen auf dem Dampfbade unter Umrühren befreit, warm filtriert und nach dem vollständigen Erkalten in dünnem Strahle in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ebenfalls unter Umrühren eingetragen werden müssen. Dabei muss die Säure immer in geringem Ueberschuss bleiben, sonst fällt die Harzsäure durch nachherigen Zusatz von Salzsäure klumpig aus und nicht in Flocken. Bevor ich jedoch von der Ausschüttelung mit Ammoniumcarbonatlösung zu der mit Natriumcarbonatlösung überging, überzeugte ich mich erst, dass beim Eingiessen der letzten Ausschüttelungen in verdünnte überschüssige Säure keine Trübung mehr auftrat, mithin also alle Harzsäure in Lösung gegangen war. Ebenso verhielt es sich beim Uebergang von der Ausschüttelung mit Natriumcarbonatlösung zu der mit Kalihydratlösung. Nachdem die ätherische Harzlösung nichts mehr bei den Ausschüttelungen abgab, reinigte ich dieselbe wiederholt durch Ausschütteln mit destilliertem Wasser und zog dann den Aether vorsichtig auf dem Dampfbade ab. Hierbei verblieb neben ätherischem Oel ein gegen Kali sowohl in der Kälte als auch in der Hitze indifferenter Körper. Das ätherische Oel wurde mittels heissen Wasserdampfes von diesem getrennt; der übriggebliebene Harzkörper wurde als Resen identifiziert.

Hosted by Google

Gang der Untersuchung.

A. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit 1 % Ammoniumcarbonatlösung.

Rohsäure.

Ein Kilo Manila-Copal wurde in Aether gelöst und bis zur völligen Erschöpfung mit 1 % wässriger Ammoniumcarbonatlösung im Scheidetrichter fraktioniert, vor Licht geschützt ausgeschüttelt. Die vom Aether durch Erwärmen befreiten Ausschüttelungen wurden nach dem völligen Erkalten, wie schon erwähnt, in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen. Sofort schied sich die Harnsäure als weisser, voluminöser Niederschlag ab, der nach kurzer Zeit teils zu Boden fiel, teils als lockere, weisse Schicht obenauf schwamm. Bei den ersten Ausschüttelungen war die Abscheidung von Harzsäure stärker als bei den nachfolgenden, von der 50. Ausschüttelung an blieb das angesäuerte Wasser klar, das Harz war also durch Ammoniumcarbonat erschöpft. Die Niederschläge wurden jedesmal gut mit destilliertem Wasser ausgewaschen und zwar so lange, bis die Waschwässer blaues Lackmuspapier nicht mehr röteten oder keine Chlorreaktion mehr zeigten. Die Niederschläge wurden sodann zwischen Filtrierpapier abgepresst und ohne Anwendung von Wärme bei Lichtabschluss im Dunkeln getrocknet.

Hosted by Google

Zur Ausschüttelung von einem Kilo Manila-Capal waren 15mal je 2 Liter einer 1 % Ammoniumcarbonalösung erforderlich. Die Ausbeute betrug ungefähr 4,0 = 4 % Rohsäure und verteilte sich auf die fünfzig Ausschüttelungen, wie folgt:

1— 3.	Aufschüttelung	= 5,0 g
3— 6.	„	= 5,0 „
6—10.	„	= 4,5 „
10— 15.	„	= 4,5 „
15—20.	„	= 4,0 „
20—25.	„	= 3,5 „
25—30.	„	= 3,0 „
30—35.	„	= 3,0 „
35—40.	„	= 2,5 „
40—45.	„	= 2,5 „
45—50.	„	= 2,5 „

Alsdann wurde die Rohsäure, um sie zu reinigen, wieder in Aether gelöst und abermals mit einer 1 % wässrigen Ammoniumcarbonatlösung fraktioniert ausgeschüttelt. Sie stellte getrocknet ein lockeres, weisses Pulver dar und war ohne Geruch und Geschmack. In den üblichen Lösungsmitteln, wie Aether, Aethyl-Methylalkohol, Chloroform, Aceton, Benzol etc., war sie farblos und ohne Rückstand löslich, in Petroläther löste sie sich schwierig. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Die Titration ergab:

Säurezahl.

a) Direkt titriert

1 g	Rohsäure	brauchte	14,0	ccm	n/2	KOH	= 392,0	S. Z. d.
1 „	„	„	14,0	„	„	„	= 392,0	
1 „	„	„	14,0	„	„	„	= 392,0	

b) Zurücktitriert

1 g	Rohsäure	brauchte	14,2	ccm	n/2	KOH	= 397,6	S. Z. ind.
1 „	„	„	14,1	„	„	„	= 394,8	
1 „	„	„	14,2	„	„	„	= 397,6	

Hosted by Google

Sog. Verseifungszahl

a) auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 14,2 ccm n/2 KOH = 397,6		
nach 2 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 14,2 ccm n/2 KOH = 397,6		V. Z. k.
nach 3 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 14,2 ccm n/2 KOH = 397,6		

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Rohsäure brauchte 14,2 ccm n/2 KOH = 397,6	
nach 2 Std. 1 g Rohsäure brauchte 14,2 ccm n/2 KOH = 397,6	V. Z. h.
nach 3 Std. 1 g Rohsäure brauchte 14,2 ccm n/2 KOH = 397,6	

Säure- und sog. Verseifungszahlen sind also hier die gleichen.

Mit der Rohsäure führte ich dann noch verschiedene Reaktionen (Phytosterinreaktionen) aus; da dieselben bei den folgenden Körpern öfters wiederkehren, will ich sie hier gleich besprechen.

1. Liebermann'sche Reaktion:

0,001—0,003 der zu prüfenden Substanz werden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und zur Lösung unter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte H_2SO_4 zugesetzt. Die Endreaktion der hierbei nacheinander eintretenden Farbenübergänge stellte ich nach 24 Stunden fest. Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Phytosterin: rot-violett-blau-grün,
„ Isocholesterin: rot-violett-gelb.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:

0,002—0,003 Substanz löste ich in 3 ccm Chloroform und schüttelte die Lösung mit 3 ccm konzentrierter H_2SO_4

Hosted by Google

durch. Nach völliger Trennung der Chloroform- und Schwefelsäureschicht bestimmte ich die angenommene Färbung beider bis zur Endreaktion nach 16 Stunden. Alsdann wurden einige Tropfen der Chloroformlösung in einer Porzellanschale verdunstet und die Tropfenfärbung dabei beobachtet.

Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Phytosterin: H_2SO_4: gelb, verbunden mit starker Fluorescenz;

Chloroform: kirschrot, nach 16 Stunden violettrot;

bei Isocholesterin: H_2SO_4: hellgelb, ohne Fluorescenz;

Chloroform: farblos, später rosarot.

3. Mach'sche Reaktion:

0,003 Substanz dampfte ich in einem Porzellanschälchen mit 3 ccm konzentrierter HCl und 1 ccm Eisenchloridlösung ein, wusch den Rückstand mit wenig H_2O aus und bestimmte die Färbung des ungelöst zurückgebliebenen Teiles.

Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Phytosterin: violett-blau-violett-graublau.

4. Tschugaeff'sche Reaktion:

Löst man Cholesterin in Eisessig, setzt Acetylchlorid im Ueberschuss zu, nebst einigen Stückchen Zinkchlorid und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit rot oder rosa mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Die Färbung kann man schon bei Cholesterin in Verdünnungen 1 : 80 000 wahrnehmen. Die Versuche bei dieser Reaktion wurden, um die Fluorescenz besser beobachten zu können, mit 0,02 g Substanz im Reagenzglase ausgeführt.

Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Phytosterin: Flüssigkeit rosa, Fluorescenz grünlichgelb eosinartig. Nach zweistündigem Stehen wird die Flüssigkeit schmutzig-gelbrot, die Fluorescenz bleibt bestehen.

Hosted by Google

5. Hirschsohn'sche Reaktion:

Diese neu hinzugekommene Reaktion wurde folgendermassen ausgeführt:

0,002—0,003 g Substanz versetzte ich auf einem Uhrgläschen mit 1—2 Tropfen eines Gemisches von 9 Teilen Trichloressigsäure und 1 Teile Salzsäure und bestimmte die dabei nacheinander eintretenden Farbenübergänge innerhalb 24 Stunden.

Normaler Verlauf der Färbungen:

bei Phytosterin: zuerst farblos, dann violett-amethyst-blau-olivgrün.

Es sei bei diesen Reaktionen erwähnt, dass dieselben bei den Harzsäuren fast nie die gleichen Farbenveränderungen zeigen, sondern meist nur ähnliche, doch ist anzunehmen, dass zwischen beiden Beziehungen vorhanden sind. Schon Berzelius[1]) hat hierauf aufmerksam gemacht.

Phytosterinreaktionen der Rohsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: braun-blaugrün.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: rotbraun.
   Chloroform: bräunlich.
   Tropfenbildung: schwach kirschrot.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: olivgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rötlich.
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: schwach gelb,

1) Jahresbericht 16 (1837), p. 256.

Hosted by Google

a) Mancopalinsäure.

Versuche die Rohsäure zur Kristallisation zu bringen, wurden mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, verdünnter Alkohol, Methylalkohol, einer Mischung von Aethyl-Methylalkohol, Benzol etc. angestellt. Hierbei zeigte sich, dass aus einem Gemisch gleicher Teile Aethyl-Methylalkohol nach langem Stehen an einem vor Licht geschützten kühlen Orte Kristallisation eintrat. Die Kristalle bestanden aus feinen Nadeln, welche von einer dunklen, zähen Schmiere umgeben waren. Um die Kristalle von der Schmiere zu befreien, kristallisierte ich sie wiederholt aus verdünntem Alkohol um und erhielt nach achtmaligem Umkristallisieren rein weisse Kristalle in Gestalt feiner, spitzer Nadeln. Die Ausbeute war leider sehr gering. Der Säure wurde der Namen „Mancopalinsäure" gegeben. Die Säure löste sich in den üblichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Petroläther etc. ohne Farbe und Rückstand. Ihre alkoholische Lösung reagierte schwach sauer. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 175°. Eine 2 % alkoholische Lösung der Säure drehte die Polarisationsebene nach rechts. Die Ablenkung in einer 200 mm-Röhre betrug $+ 2^0 24' = ([\alpha] D = + 56^0)$

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbung: violett-bräunlich.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   Chloroform: farblos.
   H_2SO_4: hellgelb.
   Tropfenbildung: keine.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: violettrot-graugrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rötlich,
   Fluorescenz: schwach vorhanden.,

Hosted by Google

5. Hirschsohn'sche Reaktion:
Färbungen: gelblich-schwachviolett-grünlich.

Elementaranalyse.

Die Mancopalinsäure, gut über H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, lieferte folgende Werte:

0,1176 g	Substanz	verbrannte	zu	0,2950	CO_2	und	0,0899	H_2O
0,1293 g	„	„	„	0,3241	„	„	0,0961	„
0,1428 g	„	„	„	0,3586	„	„	0,1071	„
0,1839 g	„	„	„	0,4621	„	„	0,1376	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	68,41	68,36	68,48	68,53	68,44
H =	8,31	8,31	8,40	8,49	8,37

Berechnet für die Formel: $C_8H_{12}O_2$

C = 68,54 H = 8,57.

Ich führte dann noch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Methode aus:

Lösungsmittel Aceton vom Siedepunkt 56°.

Konstante molekulare Siedeerhöhung für 100,0 Aceton = 16,941°.

Ich erhielt folgende Werte:

(Siehe Tabelle Seite 31.)

Das Molekulargewicht stimmt demnach mit der Formel $C_8H_{12}O_2$ überein und ist eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen.

Titration.

Säurezahl direkt

1 g Säure brauchte 14,20 ccm $n/_2$ KOH = 397,6

Säurezahl indirekt

1 g Säure brauchte 14,20 ccm $n/_2$ KOH = 397,6

Hosted by Google

Lösungsmittel: Aceton = Siedepunkt 56°. — Konstante molekulare Siedeerhöhung für 100 g Aceton = 16,941°.

Versuch No.	g Lösungsmittel	g Substanz (in Pastillenform)	Beobachtete Erhöhung			Gefund. Molekulargewicht		Molekulargew. berechnet für die Formel $C_8H_{12}O_2$
	Aceton		Erhöhung des Thermometers	Erhöhung für die gesamte Substanz	Erhöhung für die einzelne Pastille	Einzelne Werte	Im Mittel	
1	20,6130	1 Past. 0,0336	Konst.: 3,92° 3,94°	0,02°	0,02°	138	138	C_8 = 96 H_{12} = 12 O_2 = 32 140
2	20,6130	2 Past. $\frac{0,0340}{0,0676}$	3,9595°	0,0395°	0,0195°	140		
3	20,6130	3 Past. $\frac{0,0310}{0,0986}$	3,9825°	0,0625°	0,023°	130		
4	20,6130	4 Past. $\frac{0,0342}{0,1328}$	3,9975°	0,0775°	0,015°	140		
5	20,6130	5 Past. $\frac{0,0314}{0,1642}$	4,0155°	0,0955°	0,018°	141		

Hosted by Google

Sog. Verseifungszahl auf kaltem Wege
nach 24 Std. 1 g Säure brauchte 14,10 ccm $n/_2$ KOH = 394,8
Sog. Verseifungszahl auf heissem Wege
nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 14,20 ccm $n/_2$ KOH = 397,6
Säure- und sog. Verseifungszahlen stimmen auch hier überein.

Im Mittel:

1 g Säure brauchte 14,20 ccm $n/_2$ KOH = 0,2769 K
100 „ „ brauchen 27,69 K
Das Monokaliumsalz d. Formel $C_8H_{11}KO_2$ verlangt 27,85 % K

Jodzahl.

1 g Säure erfordert 71,25 ccm $n/_{10}$ J = 0,9048 J
100 „ „ erfordern 90,48 J
Die Monojodverbindung d. Formel $C_8H_{11}JO_2$ erfordert 90,71 % J

Salze der Mancopalinsäure.

Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz der vorliegenden Säure erhielt ich in der Weise, dass ich die reine Säure bis zur Sättigung in heisser verdünnter Kalilauge löste und dann reines KOH in Stücken zusetzte. Das Kaliumsalz schied sich hierbei quantitativ ab. Dasselbe wurde durch scharfes Absaugen von dem im Ueberschuss vorhandenen KOH befreit. Die zurückgebliebene Masse wurde alsdann in Alkohol gelöst und aus diesem Lösungsmittel kristallinisch erhalten. Die Kristalle bestanden aus feinen Nadeln, ähnlich denen der reinen Säure. Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen; dieselbe ergab:

0,4234 g mancopalinsaures Kali lieferte im Platintiegel verascht und der Rückstand vorsich ig mit H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz geglüht:

0,2584 g K_2SO_4 = 0,1158 K = 27,35 % K
Berechnet für $C_8H_{11}KO_2$ = 27,85 % K

Hosted by Google

Silbersalz.

Dasselbe erhielt ich, indem ich eine alkoholische Lösung der reinen Säure mit einer alkoholischen Silbernitratlösung im Ueberschuss versetzte und dann tropfenweise sehr verdünnte alkoholische Ammoniakflüssigkeit hinzugab. Das Silbersalz fiel als weisse, voluminöse, flockige Abscheidung aus. Das Salz wurde abfiltriert, durch Waschen mit H_2O vom überschüssigen Silbernitrat befreit und bei 75—80° getrocknet.

Leichtlöslich war es im Ueberschuss von NH_3, schwerlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in H_2O. Am Licht hielt es sich unverändert.

0,3672 g Salz gaben 0,1597 Ag = 43,49 % Ag
Berechnet für $C_8H_{11}AgO_2$ = 43,73 % Ag

Die Mancopalinsäure ist also eine einbasische Säure.

Weitere Salze darzustellen war mir wegen der geringen Ausbeute an kristallisierender Säure nicht möglich. Ich suchte nur noch den Nachweis zu führen, ob in dem Molekül etwa eine Methoxyl-, Aldehyd- oder Ketongruppe vorhanden ist.

Die Methoxylgruppe suchte ich nach dem Verfahren von Zeisel zu ermitteln; es war jedoch keine vorhanden.

Auch eine Aldehyd- oder Ketongruppe war nicht vorhanden, denn ich konnte mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung weder in der Kälte noch beim Erwärmen kristallinische oder ölige Abscheidungen erhalten.

b) Mancopalensäure.

Der grösste Teil der Rohsäure war jedoch amorpher Natur. Um zu dieser zu gelangen, wurden die Auflösungen der Rohsäure, nachdem sie selbst nach monatelangem Stehen keine Kristalle mehr ergaben, mit Alkohol verdünnt und filtriert. Die amorphe Harzsäure konnte ich als flockige Abscheidung durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in angesäuertes Wasser erhalten. Ich unterliess dies aber und suchte zuerst

Hosted by Google

durch Bleiacetat oder festes Kali eine Trennung herbeizuführen.

Zu diesem Zwecke versetzte ich einen Teil der alkoholischen Lösung solange mit alkoholischer Bleiacetatlösung, bis eine abfiltrierte Probe vom entstandenen Niederschlage von harzsaurem Blei auf weiteren Zusatz keine Fällung mehr gab. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat versetzte ich, nachdem es durch Bleiacetat keine Trübung mehr erfahren hatte, tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das überschüssige Blei als $PbSO_4$ ausfiel. Das $PbSO_4$ wurde abfiltriert und das Filtrat in destilliertes Wasser eingetragen. Die im Ueberschuss zugesetzte Säure bewirkte aber keine Fällung von Harzsäure, mithin wurde die Rohsäure durch Bleiacetat nicht getrennt, sondern ganz gefällt.

Ich versuchte dann noch eine Trennung mit festem Kali vorzunehmen. Ein Teil der alkoholischen Harzsäurelösung wurde in angesäuertes Wasser eingetragen, um die amorphe Harzsäure als flockige Abscheidung wiederzugewinnen. Die abfiltrierte, von der überschüssigen Säure durch Wasser befreite und getrocknete Säure löste ich dann in verdünnter Kalilauge und setzte dem Filtrate solange Aetzkali in Stücken zu, bis eine abfiltrierte Probe keine Abscheidung von Harzmassen mehr zeigte. Dann filtrierte ich durch Glaswolle, bis das Filtrat klar ablief. Die Abscheidung deckte ich mehrmals mit starker Kalilauge, löste sie dann wieder in verdünntem Kali und zerlegte sie mit verdünnter Salzsäure. Dann sah ich nach, ob ein Teil der Harzsäure in der konzentrierten Lauge gelöst geblieben war, indem ich unter Umrühren und Abkühlen Salzsäure bis zum Ueberschuss zusetzte; ich erhielt aber hierbei keine Abscheidung von Harzsäure, wieder ein Beweis, dass die Harzsäure auf diese Weise nicht zu zerlegen ist.

Um nun aber zur Analyse eine geeignete reine Säure zu bekommen, behandelte ich die gesamte alkoholische Rohsäurelösung nach Abscheidung der kristallinischen Säure mit

Hosted by Google

alkoholischer Bleiacetatlösung. Der hierdurch entstandene Niederschlag von harzsaurem Blei wurde zunächst mit Alkohol wiederholt gewaschen, dann zwischen Fliesspapier abgepresst und portionsweise in mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten Alkohol eingetragen. Das gebildete Bleisulfat fiel zu Boden, während die Harzsäure in Lösung blieb. Letztere filtrierte ich ab und goss sie in salzsäurehaltiges H_2O unter Umrühren ein, wobei sich die Harzsäure in gelblich weissen Flocken ausschied. Diese, gesammelt und gewaschen, wurde zur Reinigung in Aether gelöst, mit 1 % Ammoniumcarbonatlösung ausgeschüttelt, mit verdünnter HCl zerlegt, abermals gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die nunmehr reine Säure stellte ein weisses, lockeres, amorphes Pulver dar; sie war geruch- und geschmacklos und ohne Rückstand in Aether, Alkohol, Chloroform etc. löslich. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer und war optisch inaktiv. Der Schmelzpunkt lag bei 100—105°.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: violett, rot, braungelb.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: braungelb.
   Chloroform: schwach. gelb.
   Tropfenfärbung: farblos.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: olivgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rötlich.
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbung: schwachgelb.

Hosted by Google

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrockneten Säure ergab folgende Werte:

0,1642 g	Substanz	verbrannte	zu	0,4084	CO_2	und	0,1399	H_2O
0,1304 „	„	„	„	0,3237	„	„	0,1132	„
0,1862 „	„	„	„	0,4634	„	„	0,1560	„
0,1736 „	„	„	„	0,4321	„	„	0,1488	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	67,87	67,70	67,87	67,88	67,83
H =	9,46	9,64	9,30	9,52	9,48

Berechnet für die Formel: $C_8H_{14}O_2 = 142$

$C = 67,80$ $H = 9,71$

Titration.

Säurezahl.

a) Direkt titriert

1 g	Säure	brauchte	14,0	ccm	n/2 KOH	= 392,0	S.Z. d.
1 „	„	„	14,0	„	„	= 392,0	
1 „	„	„	14,0	„	„	= 392,0	

Zurücktitriert

1 g	Säure	brauchte	14,1	ccm	n/2 KOH	= 394,8	S.Z. ind.
1 „	„	„	14,2	„	„	= 397,6	
1 „	„	„	14,1	„	„	= 394,8	

Sog. Verseifungzahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
14,0 ccm n/2 KOH = 392,0
nach 2 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
14,1 ccm n/2 KOH = 394,8
nach 3 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
14,1 ccm n/2 KOH = 394,8

V.Z. k.

Hosted by Google

b) Auf heissem Wege.

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte
14,1 ccm n/2 KOH = 394,8
nach 2 Std. 1 g Säure brauchte
14,0 ccm n/2 KOH = 392,0
nach 3 Std. 1 g Säure brauchte
14,1 ccm n/2 KOH = 394,0
} V. Z. h.

Die Säurezahl ist = der Verseifungszahl.

Im Mittel:

1 g Säure brauchte 14,0 ccm n/2 KOH = 0,2728 K
100 g „ brauchen = 27,28 K
Das Monokaliumsalz der Formel $C_8H_{13}KO_2$
erfordert = 27,46 % K

Jodzahl.

1 g Säure erfordert 71,6 ccm n/10 J
1 g „ „ 71,6 „ „ „
1 g „ „ 71,6 „ „ „

Im Mittel:

1 g Säure erfordert 71,6 ccm n/10 J = 0,9093 J
100 g „ erforden = 90,93 J
Die Monojodverbindung der Formel $C_8H_{13}JO_2$
erfordert = 90,71 % J

Ausschüttelung mit 1% Natriumcarbonatlösung (Mancopalolsäure).

Nachdem die ätherische Harzlösung durch Ammoniumcarbonatlösung erschöpft war, ging ich zur Isolierung der den Hauptbestandteil ausmachenden Harzsäure mittels 1% Sodalösung über. Die durch verdünnte Säure abgeschiedenen Niederschläge fielen anfangs in gelblich-weissen Flocken aus. Zur völligen Erschöpfung waren insgesamt 110 Einzelausschüttelungen nötig, die von einem Kilo Ausgangsmaterial ca.

Hosted by Google

750,0 = 75 % Rohsäure lieferten und sich auf die einzelnen Ausschüttelungen folgendermassen verteilten:

1	Ausschüttelung	= 35,0 g	16	Ausschüttelung	= 19,0 g
2	„	= 35,0 „	17	„	= 17,0 „
3	„	= 33,0 „	18	„	= 17,0 „
4	„	= 32,0 „	19	„	= 15,0 „
5	„	= 30,0 „	20	„	= 15,0 „
6	„	= 30,0 „	21	„	= 15,0 „
7	„	= 28,0 „	22	„	= 15,0 „
8	„	= 26,0 „	23	„	= 14,0 „
9	„	= 24,0 „	24	„	= 13,0 „
10	„	= 22,0 „	25	„	= 13,0 „
11	„	= 20,0 „	26	„	= 13,0 „
12	„	= 20,0 „	27	„	= 12,0 „
13	„	= 20,0 „	28	„	= 12,0 „
14	„	= 20,0 „	29	„	= 10,0 „
15	„	= 19,0 „	30	„	= 10,0 „

30— 35	Ausschüttelung	= 25,0 g
35— 40	„	= 20,0 „
40— 45	„	= 20,0 „
45— 50	„	= 20,0 „
50— 60	„	= 15,0 „
60— 70	„	= 14,0 „
70— 80	„	= 12,0 „
80— 90	„	= 10,0 „
90—100	„	= 5,0 „
100—110	„	= 5,0 „

Zur Reinigung wurde die getrocknete Rohsäure dann wieder in Aether gelöst und erneut mit 1 % Sodalösung fraktioniert ausgeschüttelt, zerlegt, ausgewaschen und gut getrocknet. Sie stellte jetzt ein rein weisses, lockeres, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar. In Alkohol etc. war sie klar und ohne Rückstand löslich, in Petroläther jedoch nur zum Teil. Die weingeistige Lösung reagierte schwach sauer.

Die Titration der Rohsäure ergab:

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g	Rohsäure	brauchte	11,6	ccm	$n/_2$ KOH	= 324,8	S. Z. d.
1 g	„	„	11,7	„	„ „	= 327,6	
1 g	„	„	11,7	„	„ „	= 327,6	

Hosted by Google

b) Zurücktitriert.

1 g Rohsäure brauchte 11,7 ccm $n/_2$ KOH = 327,6		
1 g „ „ 11,7 „ „ „ = 327,6	S.Z. ind.	
1 g „ „ 11,7 „ „ „ = 327,6		

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,7 ccm $n/_2$ KOH = 327,6	
nach 2 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,6 ccm $n/_2$ KOH = 324,8	V.Z. k
nach 3 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,7 ccm $n/_2$ KOH = 327,6	

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm $n/_2$ KOH = 330,4	
nach 2 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm $n/_2$ KOH = 330,4	V.Z. h.
nach 3 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,7 ccm $n/_2$ KOH = 327,6	

Säure- und Verseifungszahl stimmen auch hier überein.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: schmutzig gelbbraun-schwach grün.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: rötlich, nach 24 Stunden kirschrot.
   Chloroform: hellgelb, nach 24 Stunden violett.
   Tropfenfärbung: farblos.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: graugrün.

Hosted by Google

4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rötlich.
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: zuerst farblos, dann gelblich-fleischrot.

α- und β-Mancopalolsäure.

Alle Versuche, die Rohsäure zur Kristallisation zu bringen, lieferten ein negatives Resultat. Auch eine Trennung mit festem Kali herbeizuführen, führte zu keinem Ziele. Dagegen war es mir möglich, die Säure mittels einer alkoholischen Bleiacetatlösung in zwei Komponenten zu zerlegen, in ein in Alkohol unlösliches und in ein in Alkohol lösliches Bleisalz. Die Methode dieser Trennung ist bei der Ausschüttelung mit Ammoncarbonatlösung vor kurzem erwähnt.

Um nachzuweisen, ob der durch Blei nicht fällbare Teil der amorphen Säure als Bleisalz gelöst bleibt oder überhaupt nicht mit Pb eine Verbindung eingeht, trug ich unter Umrühren das Filtrat von dem gefällten Bleisalz in reines destilliertes Wasser ein, da nicht anzunehmen war, dass schon durch Wasser eine Dissociation des eventuell gebildeten Bleisalzes eintrat. Hierbei fiel ein weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher gesammelt und gut ausgewaschen wurde, bis das ablaufende H_2O völlig bleifrei war. Einen Teil des so erhaltenen gut getrockneten Niederschlages veraschte ich vorsichtig, wobei ein weisser Rückstand blieb. Derselbe wurde alsdann unter Zusatz von Salpetersäure geglüht, mit H_2O aufgenommen und nach der Filtration mit H_2SO_4 versetzt. Nach einiger Zeit fiel ein weisser Niederschlag aus, welcher sich als $PbSO_4$ erwies. Einen anderen Teil des Niederschlages löste ich in Alkohol, säuerte mit Essigsäure an und leitete in diese Lösung H_2S ein. Es entstand eine schwarze Fällung von PbS. Es ist demnach erwiesen, dass die nicht fällbare Säure als Bleisalz in Lösung bleibt. Der durch Blei abgeschiedene

Hosted by Google

Teil wurde als α-Mancopalolsäure, der nicht abgeschiedene Teil als β-Mancopalolsäure bezeichnet.

Die getrennten Säuren, je für sich, durch erneutes Auflösen in Aether und Ausschütteln mit Sodalösung gereinigt, bildeten in trockenem Zustande weisse, lockere, geschmack- und geruchlose Pulver. Beide Säuren waren in allen schon mehrfach erwähnten Lösungsmitteln völlig löslich, mit Ausnahme von Petroläther, in welchem sie sich beide nur zum Teil lösten. Ihre alkoholischen Lösungen reagierten schwach sauer. Beide Säuren drehten in 5 % alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nicht, sie waren optisch inaktiv. Die Schmelzpunkte differierten wenig voneinander, sie lagen unter 100°. Die α-Mancopalolsäure fing bei 85° an zu sintern und war bei 90° geschmolzen, die β-Mancopalolsäure fing bei 83° an zu sintern und war bei 88° völlig geschmolzen.

Phytosterinreaktionen.

α-Mancopalolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: violett, braun, mit Stich ins Grüne.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: gelbbraun, nach 24 Std. kirschrot.
   Chloroform: gelblich, „ „ „ violett.
   Tropfenfärbung: farblos.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: schwarzbraun-blaugrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rötlich.
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: gelbbraun.

Hosted by Google

β) Mancopalolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: violett-braun, mit Stich ins Grüne.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: gelbbraun, nach 24 Std. kirschrot.
   Chloroform: gelblich, „ „ „ violett.
   Tropfenfärbung: keine.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: schwarzbraun-blaugrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rötlich.
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: bräunlichgrün.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrockneten Säuren ergab:

α-Mancopalolsäure.

0,1566	g	Substanz	verbrannte	zu	0,4044	CO_2	und	0,1486	H_2O
0,1600	„	„	„	„	0,4124	„	„	0,1559	„
0,1888	„	„	„	„	0,4872	„	„	0,1799	„
0,1242	„	„	„	„	0,3202	„	„	0,1189	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	70,42	70,37	70,29	70,34	70,35
H =	10,54	10,58	10,80	10,63	10,63

β-Mancopalolsäure.

0,1632	g	Substanz	verbrannte	zu	0,4215	CO_2	und	0,1514	H_2O
0,1500	„	„	„	„	0,3922	„	„	0,1433	„
0,1830	„	„	„	„	0,4720	„	„	0,1718	„
0,1422	„	„	„	„	0,3676	„	„	0,1345	„

Hosted by Google

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	70,44	70,27	70,34	70,50	70,39
H =	10,31	10,60	10,43	10,50	10,46

Die geringe Differenz der Verbrennungsresultate lässt erkennen, dass man es hier mit zwei isomeren Säuren zu thun hat.

Mithin:

α-Mancopalolsäure (i. Mittel)	β-Mancopalolsäure (i. Mittel)	Berechnet für
C = 70,35	70,39	$C_{10}H_{18}O_2$ = 170
H = 10,63	10,46	C = 70,58
		H = 10,58

Salze der amorphen Säuren wurden nicht dargestellt, wohl aber Säure- und sog. Verseifungszahlen bestimmt und aus den Titrationsergebnissen das neutrale Kaliumsalz der aufgestellten Formel $C_{10}H_{18}O_2$ berechnet.

Titration.

α-Mancopalolsäure.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g	Säure	brauchte	11,6	ccm	n/2 KOH	= 324,8	S.Z. d.
1 „	„	„	11,7	„	„	= 327,6	
1 „	„	„	11,6	„	„	= 324,8	

b) Zurücktitriert.

1 g	Säure	brauchte	11,6	ccm	n/2 KOH	= 324,8	S.Z. ind.
1 „	„	„	11,6	„	„	= 324,8	
1 „	„	„	11,6	„	„	= 324,8	

Hosted by Google

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 11,7 ccm n/2 KOH = 327,6
nach 2 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 11,6 ccm n/2 KOH = 324,8
nach 3 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 11,7 ccm n/2 KOH = 327,6
} V.Z. k.

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4
nach 2 Std. 1 g Säure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4
nach 3 Std. 1 g Säure brauchte 11,7 ccm n/2 KOH = 327,6
} V.Z. h.

Im Mittel:

1 g Säure erfordert 11,6 ccm n/2 KOH = 0,2261 K
100 „ „ erfordern = 22,61 K
Das Monokaliumsalz d. Formel $C_{10}H_{17}KO_2$ verl. = 22,94 % K

Jodzahl.

1 g Säure brauchte 58,7 ccm n/10 J
1 „ „ „ 58,8 „ „
1 „ „ „ 58,6 „ „

Im Mittel.

1 g Säure erfordert 58,7 ccm n/10 J = 0,7454 J
100 g „ erfordern = 74,54 J
Die Monojodverbindung d. Formel $C_{10}H_{17}JO_2$ verl. = 74,70 % J

Hosted by Google

β-Mancopalolsäure.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g Säure brauchte	11,5 ccm n/2 KOH	= 322,0	S.Z. d.
1 g „ „	11,55 „ „ „	= 323,4	
1 g „ „	11,5 „ „ „	= 322,0	

b) Zurücktitriert.

1 g Säure brauchte	11,7 ccm n/2 KOH	= 327,6	S.Z. ind.
1 g „ „	11,7 „ „ „	= 327,6	
1 g „ „	11,7 „ „ „	= 327,6	

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Säure brauchte	11,8 ccm n/2 KOH	= 330,4	V.Z. k.
nach 2 × 24 Std. 1 g Säure brauchte	11,7 ccm n/2 KOH	= 327,6	
nach 3 × 24 Std. 1 g Säure brauchte	11,8 ccm n/2 KOH	= 330,4	

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte	11,8 ccm n/2 KOH	= 330,4	V.Z. h.
nach 2 Std. 1 g Säure brauchte	11,8 ccm n/2 KOH	= 330,4	
nach 3 Std. 1 g Säure brauchte	11,8 ccm n/2 KOH	= 330,4	

Beide Säuren geben nur Säurezahlen.

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 11,7 ccm n/2 KOH = 0,2281 K
100 g „ brauchen = 22,81 K
Das Monokaliumsalz d. Formel $C_{10}H_{17}KO_2$ verlangt = 22,94 % K

Hosted by Google

Jodzahl.

1 g Säure erfordert 58,6 ccm $n/_{10}$ J
1 g „ „ 58,9 „ „ „
1 g „ „ 58,7 „ „ „

Im Mittel.

1 g Säure erfordert 58,7 ccm $n/_{10}$ J = 0,7454 J
100 g „ erfordern = 74,54 J
Die Monojodverbindung d. Formel $C_{10}H_{17}JO_2$ verl. = 74,70 % J

Die beiden Säuren α- und β-Mancopalolsäure sind wahrscheinlich nicht nur isomer, sondern auch sehr nahe verwandt miteinander. Sie besitzen die gleiche elementare Zusammensetzung, die nahe aneinanderliegenden Schmelzpunkte, das gleiche Verhalten in Bezug auf Löslichkeit, Drehungsvermögen, Farbenreaktionen, Säure- und sogenannte Verseifungszahlen. Sie unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei. Sie sind der Mancopalensäure homolog und einbasische Harzsäuren.

Ausschüttelung mit 1 % Kalihydratlösung.

Nachdem die ätherische Harzlösung durch Natriumcarbonatlösung erschöpft war, ging ich zur Ausschüttelung mit 1 % wässeriger Kalihydratlösung über. Beim Eintragen der ersten Ausschüttelung in mit verdünnter Säure angesäuertes Wasser konnte ich nicht die geringste Abscheidung von Harzsäure beobachten, es trat nicht einmal eine Trübung ein. Dergleichen verliefen auch alle späteren Versuche mit 2 % und 5 % Kalihydratlösung resultatlos. Das Harz war also durch die Ausschüttelungen erschöpft, mithin alle Harzsäuren isoliert.

B. Mancopaloresen.

Nachdem hiermit durch fraktioniertes Ausschütteln mit den Salzlösungen die ätherische Harzlösung erschöpft war,

Hosted by Google

wurde dieselbe wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und der Aether auf dem Dampfbade vorsichtig abgezogen. Hierbei blieb eine milchig weisse, aromatisch riechende Flüssigkeit zurück, welche aus ätherischem Oel und einem Harzkörper bestand. Um das Oel von diesem zu trennen, unterwarf ich das Produkt der Destillation mit heissem Wasserdampf. Das ätherische Oel destillierte über, während im Kolben ein fast weisser zäher Harzklumpen zurückblieb. Derselbe gab bei gewöhnlicher Temperatur nichts an Kali ab, auch in der Hitze blieb er gegen Kali völlig indifferent, was ich schon daran sehen konnte, dass die abfiltrierte Verseifungsflüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Säure keine Abscheidung gab; er charakterisierte sich also als Resen.

Um die letzten Spuren von ätherischem Oel zu vertreiben, musste ich mehrere Tage hindurch abdestillieren. Nun war mir hauptsächlich daran gelegen, das identifizierte Resen in fester und analysenreiner Form zu erhalten. Da die Kristallisationsversuche resultatlos verliefen, wandte ich ein anderes Verfahren an. Ich versuchte das Resen durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in angesäuertes Wasser zu fällen. Erst nach vielen Versuchen war es mir möglich, durch diese Methode ein im trockenen und gepulverten Zustande reinweisses Resen zu erhalten. Dasselbe war in Aethyl-, Methylalkohol, Aether, Aceton, Essigäther etc. völlig löslich, auch in 80 % Chloralhydratlösung, dagegen nur wenig in Petroläther. Seine alkoholische Lösung reagierte neutral. Um die Abwesenheit aller Harzsäure zu kontrollieren, versetzte ich die neutral reagierende alkoholische Lösung mit Phenolphtalein und erhielt sofort auf Zusatz eines Tropfens $n/_2$ KOH den Umschlag. Der Schmelzpunkt lag unter 100°, das Resen schmolz schon zwischen 80 und 85°. Die Ausbeute betrug gegen 12 %, doch ging mir bei der Reinigung viel verloren.

Die Phytosterinreaktionen waren folgende, sie sind den schon früher bei anderen Resenen beobachteten gleich:

Hosted by Google

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: rötlich-braun.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: goldgelb.
   Chloroform: hellgelb.
   Tropfenfärbung: undeutlich.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: rötlich-olivgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: farblos.
   Fluorescenz: keine.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: kirschrot.

Die Elementaranalyse des im Exsiccator über H_2SO_4 gut getrockneten Resens gab folgende Resultate:

0,1516 g	Substanz	verbrannte	zu	0,4626 CO_2	und	0,1550 H_2O
0,1328 „	„	„	„	0,4097 „	„	0,1341 „
0,1123 „	„	„	„	0,3447 „	„	0,1129 „

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	Im Mittel
C =	83,22	83,45	83,63	83,43
H =	11,36	11,21	11,17	11,24

Berechnet für die Formel: $C_{20}H_{32}O$
C = 83,33, H = 11,11.

Berücksichtigt wurden noch die Formeln:

$C_{19}H_{30}O$	$C_{20}H_{34}O$
C = 83,21, H = 10,94	C = 82,75, H = 11,78

C. Aetherisches Oel.

Das ätherische Oel erhielt ich, wie schon erwähnt, aus der ätherischen Harzlösung, nachdem dieselbe durch Ausschütteln mit wässerigen Alkalien erschöpft und der Aether

Hosted by Google

abgezogen war, durch Destillation mit heissem Wasserdampf. Die Hauptmenge war schon nach einigen Stunden abgetrieben, der Rest nach etwa drei Tagen. Das auf diese Weise erhaltene ätherische Oel wurde im Scheidetrichter durch Aussalzen mit Kochsalz vom Wasser getrennt, über $CaCl_2$ getrocknet und im Fraktionierkolben destilliert. Das frisch destillierte Oel ist eine farblose, wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit dem spez. Gewicht von 0,840 bei 15° C. Der Siedepunkt liegt zwischen 165 und 170°, die Hauptmenge geht bei 165° über. Beim Destillieren trat ein angenehmer Geruch nach Citrone und Melisse hervor. Das Oel mischte sich in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther u. s. w., sowie mit fetten Oelen. Im frischen Zustande zeigte es neutrale Reaktion, beim Stehen an der Luft färbte es sich zuerst gelblich, verharzte bald und reagierte dann sauer. Die Ausbeute war gering und betrug nur 6 %.

D. Allgemeine Ergebnisse.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz folgende:

Der Manila-Copal I besteht aus:

1. Freien Harzsäuren, von denen die Hauptmenge amorph ist, der geringste Teil kristallinischer Natur.

Beim Ausschütteln mit Ammoniumcarbonatlösung erhielt ich die kristallisierende Mancopalinsäure $C_8H_{12}O_2$ und die amorphe Mancopalensäure $C_8H_{14}O_2$.

Durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung die α- und β-Mancopalolsäure von der Formel $C_{10}H_{18}O_2$. Beide Säuren sind amorph, sie sind auch von gleicher prozentischer Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Bleiacetatlösung.

Sämtliche Säuren geben nur Säurezahlen, keine sogenannten Verseifungszahlen.

Hosted by Google

2. Einem Resen, dem Mancopaloresen, welches sich gegen Kalihydrat völlig indifferent verhält. Es hat die Formel $C_{20}H_{32}O$.

3. Aetherischem Oel.

4. Wasser, Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), sowie verunreinigende Substanzen.

Die prozentische Zusammensetzung ist folgende:

Soda löslicher Teil 79 %	An Ammoncarbonat gehend:	
	Mancopalinsäure $C_8H_{12}O_2$	4 %
	Mancopalensäure $C_8H_{14}O_2$	
	An Natriumcarbonat gehend:	
	α- und β-Mancopalolsäure $C_{10}H_{18}O_2$	75 %
Soda unlöslicher Teil 18 %	Aether. Oel	6 %
	Resen	12 %
	Wasser	2 %
	Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure) und verunreinigende Substanzen	1 %

Der Manila-Copal verhält sich demnach in seinem Verhalten ganz wie ein Koniferenharz und macht es also auch die Analyse wahrscheinlich, dass er in der That von einer Dammara abstammt.

Hosted by Google

II. Manila-Copal hart (glänzend).

Rohmaterial.

Der zweite von mir zur Untersuchung herangezogene Copal wurde ebenfalls nach einem Musterexemplar der hiesigen pharmakognostischen Sammlung bestellt, und stammte auch aus der Copalwäscherei der Firma W. Traine jr. in Mainz. Die Firma garantierte mir auch hier für einen echten Manila-Copal und machte mich noch besonders darauf aufmerksam, dass derselbe von Gorontolo auf der Insel Celebes stamme.

Dem Aussehen nach war dieser Copal von hellgelber Farbe, fast weiss, schwach durchscheinend, von härterer Beschaffenheit, als der oben beschriebene. Die Stücke waren ebenfalls unregelmässig, klumpig und grösser als die des ersteren. Der Bruch, Geruch und Geschmack waren dem ersteren ganz analog. Der Schmelzpunkt lag hier höher, bei 120°. Löslich war das Harz in möglichst wenig Aether, teilweise in Alkohol, 80 % Chloralhydratlösung, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther und Toluol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. Auch in Mischungen von Alkohol mit Aether und Aceton mit Benzol war dieser Copal löslich. Im übrigen schloss sich das Harz dem oben beschriebenen an.

Säure- und sogenannte Verseifungszahlen.

Dieselben wurden genau so bestimmt wie das erste Mal. Die Säurezahl bestimmte ich auf direktem wie indirektem

Hosted by Google

Wege, die sogenannte Verseifungszahl auf kaltem wie auf heissem Wege. Auch nahm ich wieder die Feststellung der Jodzahl sowohl bei dem Rohharz als auch bei den isolierten Harzsäuren mit auf. Die Werte waren folgende:

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g	Rohharz	brauchte	4,2	ccm	n/2	KOH	= 117,8	S. Z. d.
1 „	„	„	4,2	„	„	„	= 117,8	
1 „	„	„	4,2	„	„	„	= 1178,	

b) Zurücktitriert

1 g	Rohharz	brauchte	5,6	ccm	n/2	KOH	= 156,8	S. Z. ind.
1 „	„	„	5,6	„	„	„	= 156,8	
1 „	„	„	5,6	„	„	„	= 156,8	

Sog. Verseifungszahl

a) Auf kaltem Wege.

nach 1 × 24 Std.	1 g	Rohharz brauchte	5,9	ccm	n/2	KOH	= 165,2	V.Z. k
nach 2 × 24 Std.	1 g	Rohharz brauchte	5,8	ccm	n/2	KOH	= 162,4	
nach 3 × 24 Std.	1 g	Rohharz brauchte	5,8	ccm	n/2	KOH	= 162,4	

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std.	1 g	Rohharz brauchte	6,0	ccm	n/2	KOH	= 168,0	V.Z. h.
nach 2 Std.	1 g	Rohharz brauchte	6,0	ccm	n/2	KOH	= 168,0	
nach 3 Std.	1 g	Rohharz brauchte	5,9	ccm	n/2	KOH	= 165,2	

Die Säurezahl liegt hier also zwischen 117,8 und 156,8, die sogenannte Verseifungszahl zwischen 162,4 und 168,0.

Hosted by Google

Ziehen wir die Säure- und sogenannten Verseifungszahlen des zuerst untersuchten Copals zur Vergleichung heran, so finden wir, dass diesmal andere Werte gefunden wurden, denn dort lag die Säurezahl zwischen 134,4 und 173,6, die sogenannte Verseifungszahl zwischen 187,6 und 190,4.

Jodzahl.

1 g Rohharz bindet 43,3 ccm $n/_{10}$ J 1 „ „ „ 43,3 „ „ „ 1 „ „ „ 43,4 „ „ „	Im Mittel = 43,3	Ges. Jodzahl = 54,99

Die Jodzahl ist auch hier geringer, die beiden Copale können also nicht identisch sein.

Trockene Destillation.

100,0 Harz wurden fein gepulvert und nach bekannter Vorschrift der trockenen Destillation unterworfen. Bei allmählich gesteigerter Temperatur fing sich die Substanz an zu bräunen, blähte sich auf und schmolz schliesslich zu einer anfangs stark schäumenden Flüssigkeit zusammen. Bis zu 180° ging neben Wasser ein grünlich, gelbbraunes, leichtbewegliches Oel über, welches anfangs einen stechenden Geruch besass; derselbe verschwand jedoch später, dafür nahm die Flüssigkeit einen eigentümlich aromatischen Geruch an, sie reagierte stark sauer. Das gesondert aufgefangene Destillat betrug 40,0. Von 180°—200° destillierte eine gelbbraune Flüssigkeit in einer Menge von 25,0 über, dieselbe reagierte ebenfalls noch sauer, zeigte schwache Fluorescenz und besass einen empyreumatischen Geruch. Das bei 200°—220° übergehende Destillat war braungelb gefärbt, fluorescierte bedeutend stärker und zeigte neutrale Reaktion. Der Geruch war dem des Teeres ähnlich. Die Ausbeute betrug 15,0. Beim Erhöhen der Temperatur auf 250° und höher wurde das Destillat dickflüssig und erstarrte am unteren Retortenhals zu einer zähen Masse,

Hosted by Google

es roch ebenfalls intensiv nach Teer, die Ausbeute betrug gegen 8,0. Als Rest verblieben 5,0 Kohle.

Nachdem hiermit die Destillation, welche ebenfalls zehn Tage in Anspruch genommen hatte, beendet war, untersuchte ich die Destillate wiederum auf das Vorhandensein von Essig- und Ameisensäure und auch diesmal mit Erfolg. Während ich die Essigsäure das eine Mal mit $FeCl_3$, das andere Mal mit H_2SO_4 und Alkohol nachwies, stellte ich ein Vorhandensein von Ameisensäure mit Quecksilberchloridlösung, als auch mit Silbernitratlösung fest.

Zum Nachweis von Bernsteinsäure dienten mir auch dieses Mal Kristalle, welche sich im oberen Retortenhals abgesetzt hatten. Mit Chlorbaryum sowohl wie mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Chlorcalcium konnte ich durch die schon angegebenen Reaktionen mit Sicherheit Bernsteinsäure nachweisen. Auch hier war es mir nicht möglich, ich hatte eine zu geringe Ausbeute an Kristallen, nachzuweisen, ob die Bernsteinsäure im Harz fertig gebildet vorkommt oder ob sie sich erst bei der trockenen Destillation bildet. Wenn bei diesem Copal die einzelnen Fraktionen auch etwas andere waren, so stimmten doch beide Copale darin überein, dass ihnen Ameisen- und Essigsäure, sowie vor allem Bernsteinsäure gemeinsam sind.

Bitterstoff.

Ein Gehalt an Bitterstoff konnte auch hier festgestellt werden. Der Versuch wurde gleichfalls mit 100,0 feingepulvertem Copal mittelst Extraktion mit heissem destillierten Wasser unternommen. Die filtrierten Auszüge wurden vereinigt und eingedampft. Als Rückstand verblieb ein dicker, brauner Extrakt, welcher einen bitteren Geschmack hervorrief. Da nach langem Stehen keine Kristallisation eintrat, beschränkte ich mich auf die allgemeinen Reaktionen mit Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösungen. Die Reaktionen verliefen ebenso wie das erste Mal, Eisenchlorid und Gerbsäure riefen

Hosted by Google

nur Trübungen hervor, Bleiacetat liess einen gelblich weissen Niederschlag ausfallen.

Methode der Untersuchung.

Die Methode, welche bei der Verarbeitung des ersten Copals zufriedenstellende Resultate geliefert hatte und im Vorhergehenden ausführlich geschildert wurde, wandte ich auch hier an.

Das Harz wurde in möglichst wenig Aether gelöst und diese Lösung fraktioniert nacheinander mit 1% Ammoniumcarbonat-, Natriumcarbonat- und Kalihydratlösung, im Scheidetrichter vor Licht geschützt, ausgeschüttelt. Die einzelnen Ausschüttelungen nach dem Verdampfen des Aethers mit verdünnter HCl zerlegt, wurden dann durch öfteres Auflösen und erneutes Ausschütteln gereinigt und bei Lichtabschluss bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Nach Erschöpfung der ätherischen Harzlösung durch vorgenannte Salzlösungen wurde der Aether abgezogen; es verblieb hierbei ebenfalls neben ätherischem Oel ein gegen Kali indifferenter Körper. Das ätherische Oel wurde mit heissem Wasserdampf vollständig abgetrieben. Der übriggebliebene Harzkörper, der sich auch beim Verseifen in der Hitze gegen Alkali resistent verhielt, kennzeichnete sich dadurch als Resen.

Hosted by Google

Gang der Untersuchung.

A. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit Ammoniumcarbonatlösung.

Hatten die Ausschüttelungen des ersten Copals mit 1% Ammoniumcarbonatlösung beim Eingiessen in überschüssige verdünnte HCl eine Abscheidung von Harzsäure (4%) zur Folge gehabt, so war dies hier nicht der Fall. Auch stärkere Lösungen (2%, 5% und 10%) lieferten kein besseres Resultat, das Harz verhielt sich vollkommen indifferent gegen Ammoniumcarbonat, zeigte also andere Eigenschaften als der matte Manila-Copal (s. diesen).

Ich ging deshalb gleich zur fraktionierten

Ausschüttelung mit 1% Natriumcarbonatlösung über.

Mancopalolsäure.

Die Erfolge waren hier bessere. Schon die ersten Ausschüttelungen liessen erkennen, dass hiermit sehr viel Harzsäure in Lösung ging. Wie sich später herausstellte, ging sogar sämtliche Harzsäure quantitativ an Natriumcarbonat, denn auch die Ausschüttelungen mit verschieden starken Kalihydratlösungen im Anschluss an die Ausschüttelungen mit Natriumcarbonat lieferten keine Harzsäureabscheidung.

Die durch verdünnte Säure zerlegten Ausschüttelungen liessen einen massigen, weissen, voluminösen Niederschlag ausfallen, der sich bis zu den letzten Ausschüttelungen gleich blieb. Zur völligen Erschöpfung von einem Kilo Copal waren

Hosted by Google

120 einzelne Ausschüttelungen einer 1 % Lösung erforderlich, die 800,0 = 80 % Rohsäure lieferten. Die erhaltene Rohsäure stellte, ebenfalls getrocknet, ein weisses, amorphes, lockeres Pulver dar, sie war ohne Geruch und Geschmack. In Aether etc. löste sie sich klar und ohne Rückstand, in Petroläther nur zum Teil. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Titration.

Säurezahl.

a) Direkt titriert

1 g Rohsäure brauchte 11,4 ccm n/2 KOH = 319,2		
1 „ „ „ 11,5 „ „ „ = 322,0	S.Z. d.	
1 „ „ „ 11,5 „ „ „ = 322,0		

b) Zurücktitriert

1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4		
1 „ „ „ 11,8 „ „ „ = 330,4	S.Z. ind.	
1 „ „ „ 11,8 „ „ „ = 330,4		

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4		
nach 2 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4	V.Z. k.	
nach 3 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4		

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4		
nach 2 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4	V.Z. h.	
nach 3 Std. 1 g Rohsäure brauchte 11,8 ccm n/2 KOH = 330,4		

Säure und sogenannte Verseifungszahlen stimmen überein.

Hosted by Google

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: violett-blaugrün.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: gelbbraun, nach 24 Std. kirschrot.
   Chloroform: gelblich, nach 24 Std. violett.
   Tropfenfärbung: farblos.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: grün-schwarzbraun.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rot.
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: farblos-schwachgelb-fleischrot.

α- und β-Mancopalolsäure.

Auch hier konnte ich mit der Rohsäure, selbst mit den verschiedensten Lösungsmitteln, keine Kristallisation erzielen. Dagegen war es mir wieder möglich mittelst Bleiacetat in alkoholischer Lösung eine Trennung — analog der Trennung des zuerst untersuchten Copals — in α- und β-Mancopalolsäure zu bewerkstelligen. Die getrennten Säuren, je für sich durch erneutes Auflösen in Aether und Ausschütteln mit 1% Natriumcarbonatlösung gereinigt, bildeten in trockenem Zustande weisse, lockere, amorphe, geruch- und geschmacklose Pulver. Beide Säuren waren wiederum, bis auf Petroläther, in den schon oft erwähnten Lösungsmitteln löslich. Ihre alkoholischen Lösungen reagierten schwach sauer und waren beide optisch inaktiv. Betreffs der Schmelzpunkte differierten sie ebenfalls wenig voneinander. Die α-Mancopalolsäure fing bei 88° an zu sintern und war bei 92° geschmolzen, die β-Mancopalolsäure begann bei 86° zu sintern und war bei 90° völlig geschmolzen.

Hosted by Google

Phytosterinreaktionen.

α-Mancopalolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: violett-hellbraun-grünlich.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: rotbraun, nach 24 Std. kirschrot.
   Chloroform: gelblich, nach 24 Std. violett.
   Tropfenbildung: keine.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: grünlich-schwarz.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rötlich,
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: gelbbraun.

β-Mancopalolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: violett-rot-bräunlich,
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: rotbraun, nach 24 Std. kirschrot.
   Chloroform: hellgelb, nach 24 Std. violett.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: schwarzgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rötlich.
   Fluorescenz: vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: bräunlichgrün.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrockneten Säuren ergab:

Hosted by Google

α-Mancopalolsäure.

0,1599	g	Substanz	verbrannte	zu	0,4153	CO_2	und	0,1500	H_2O
0,1211	„	„	„	„	0,3149	„	„	0,1154	„
0,1813	„	„	„	„	0,4712	„	„	0,1642	„
0,1489	„	„	„	„	0,3869	„	„	0,1389	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	70,83	70,91	70,87	70,86	70,86
H =	10,42	10,58	10,64	10,35	10,49

β-Mancopalolsäure.

0,1369	g	Substanz	verbrannte	zu	0,3547	CO_2	und	0,1271	H_2O
0,1728	„	„	„	„	0,4489	„	„	0,1644	„
0,1189	„	„	„	„	0,3087	„	„	0,1127	„
0,1424	„	„	„	„	0,3688	„	„	0,1352	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	70,66	70,84	70,73	70,63	70,71
H =	10,33	10,57	10,53	10,54	10,49

Mithin:

	α-Mancopalolsäure (i. Mittel)	β-Mancopalolsäure (i. Mittel)	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2 = 170$
C =	70,86	70,71	70,58
H =	10,49	10,49	10,58

Auch hier lässt sich aus den Resultaten schliessen, dass man es infolge der geringen Differenz beider Säuren in Bezug auf Kohlenstoff und Wasserstoff mit gleicher prozentischer Zusammensetzung der Säuren zu thun hat; die Säuren sind isomer.

Hosted by Google

Titration.

α-Mancopalolsäure.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g	Säure	brauchte	11,8	ccm	$n/_2$ KOH	= 330,4	S.Z. d.
1 „	„	„	11,6	„	„	= 324,8	
1 „	„	„	11,8	„	„	= 330,4	

b) Zurücktitriert.

1 g	Säure	brauchte	11,8	ccm	$n/_2$ KOH	= 330,4	S.Z. ind.
1 „	„	„	11,8	„	„	= 330,4	
1 „	„	„	11,8	„	„	= 330,4	

Sog. Verseifungzahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
11,7 ccm $n/_2$ KOH = 327,6
nach 2 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
11,6 ccm $n/_2$ KOH = 324,8
nach 3 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
11,8 ccm $n/_2$ KOH = 330,4
} V.Z. k.

b) Auf heissem Wege.

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte
11,8 ccm $n/_2$ KOH = 330,4
nach 2 Std. 1 g Säure brauchte
11,8 ccm $n/_2$ KOH = 330,4
nach 3 Std. 1 g Säure brauchte
11,8 ccm $n/_2$ KOH = 330,4
} V.Z. h.

Im Mittel:

1 g Säure brauchte 11,8 ccm $n/_2$ KOH = 0,2301 K
100 g „ brauchen = 23,01 K

Das Monokaliumsalz der Formel $C_{10}H_{17}KO_2$
verlangt = 22,94 % K

Hosted by Google

Jodzahl.

1 g Säure brauchte 58,9 ccm $n/_{10}$ J
1 „ „ „ 59,1 „ „
1 „ „ „ 58,8 „ „

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 58,9 ccm $n/_{10}$ J = 0,7480 J
100 g „ brauchen = 74,80 J
Die Monojodverbindung d. Formel $C_{10}H_{17}JO_2$ verl. = 74,70 % J

β-Mancopalolsäure.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g Säure brauchte 11,9 ccm $n/_2$ KOH = 333,2
1 g „ „ 11,8 „ „ „ = 330,4 } S.Z. d.
1 g „ „ 11,9 „ „ „ = 333,2

b) Zurücktitriert.

1 g Säure brauchte 11,85 ccm $n/_2$ KOH = 331,8
1 g „ „ 11,9 „ „ „ = 333,2 } S.Z. ind.
1 g „ „ 11,9 „ „ „ = 333,2

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
12,0 ccm $n/_2$ KOH = 336,0
nach 2 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
11,9 ccm $n/_2$ KOH = 333,2 } V.Z. k.
nach 3 × 24 Std. 1 g Säure brauchte
11,8 ccm $n/_2$ KOH = 330,4

Hosted by Google

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 11,9 ccm $n/_2$ KOH = 333,2		
nach 2 Std. 1 g Säure brauchte 11,9 ccm $n/_2$ KOH = 333,2	V.Z. h.	
nach 3 Std. 1 g Säure brauchte 11,9 ccm $n/_2$ KOH = 333,2		

Die β-Mancopalolsäure giebt ebenso wie die α-Mancopalolsäure nur eine Säurezahl.

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 11,9 ccm $n/_2$ KOH	= 0,2320	K
100 „ „ brauchen	= 23,20	K
Das Monokaliumsalz d. Formel $C_{10}H_{17}KO_2$ verl.	= 22,94	% K

Jodzahl.

1 g Säure brauchte	59,0	ccm	$n/_{10}$	J
1 g „ „	59,1	„	„	„
1 g „ „	58,9	„	„	„

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 59,0 ccm $n/_{10}$ J	= 0,7493	J
100 g „ brauchen	= 74,93	J
Die Monojodverbindung d. Formel $C_{10}H_{17}JO_2$ verl.	= 74,70	% J

Die beiden Säuren besitzen ebenfalls die gleiche elementare Zusammensetzung, die nahe bei einanderliegenden Schmelzpunkte, das gleiche Verhalten in Bezug auf Löslichkeit, Drehungsvermögen, Farbenreaktionen, Säure- und sog. Verseifungszahlen. Nur ihr Verhalten gegen Blei ist verschieden.

Ausschüttelung mit Kalihydratlösung.

Die Ausschüttelungsversuche mit 1 % Kalihydratlösung verliefen ebenso resultatlos wie beim oben beschriebenen Copal. Auch mit stärkeren Lösungen wurde nichts ausgezogen, das Harz war völlig erschöpft.

Hosted by Google

B. Mancopaloresen.

Auch dieser Copal enthielt ein Resen, welches nach dem Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit Natriumcarbonatlösung, Abziehen des Aethers und Ueberdestillieren des ätherischen Oeles, als gelblich weisser Klumpen zurückblieb. Es verhielt sich ebenfalls gegen Kali völlig indifferent. Nach Vertreibung der letzten Spuren ätherischen Oeles suchte ich ein möglichst reines Produkt zu erhalten, was mir durch die früher schon angewandte Methode gut gelang; das Resen liess sich durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in angesäuertes Wasser fällen. Es stellte getrocknet ein weisses, lockeres, amorphes Pulver dar. Die Lösungsverhältnisse waren dem des ersteren völlig analog, ebenso reagierte die alkoholische Lösung neutral. Der Schmelzpunkt lag bei 80—85°. Die Ausbeute betrug gleichfalls gegen 12 %.

Die angestellten Phytosterinreaktionen zeigten die allgemeinen Färbungen der Resene.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: rötlich-braun, rotbraun.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: goldgelb.
   Chloroform: hellgelb.
   Tropfenfärbung: undeutlich.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: olivgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: farblos.
   Fluorescenz: nicht vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: kirschrot.

Die Elementaranalyse dieses über H_2SO_4 im Exsiccator getrockneten Resens ergab folgendes Resultat:

Hosted by Google

0,1823 g	Substanz	verbrannte	zu	0,5552	CO_2	und	0,1852	H_2O
0,1520 „	„	„	„	0,4639	„	„	0,1510	„
0,1417 „	„	„	„	0,4320	„	„	0,1422	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	Im Mittel
C =	83,05	83,23	83,14	83,14
H =	11,25	11,03	11,15	11,14

Berechnet für die Formel: $C_{20}H_{32}O$

C = 83,33 H = 11,11

Berücksichtigt wurde noch die Formel: $C_{19}H_{30}O$

C = 83,21 H = 10,94

C. Aetherisches Oel.

Das durch Destillation mit heissem Wasserdampf gewonnene ätherische Oel unterschied sich in nichts von dem vorigen. Es stellte über $CaCl_2$ getrocknet ebenfalls eine farblose, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar und hatte das spec. Gewicht von 0,840. Der Siedepunkt lag zwischen 165 und 170°. Der Geruch erinnerte mehr an den des ätherischen Oeles von Juniperus. An der Luft nahm es auch eine gelbliche Farbe an, verharzte und reagierte dann sauer. Die Mischungsverhältnisse sind hier dieselben wie bei allen ätherischen Oelen, es lässt sich das ätherische Oel in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform etc. mischen. Die Ausbeute betrug annähernd 5 %.

Im Anschluss hieran möchte ich noch erwähnen und ergänzend nachtragen, dass sich im Laufe der Zeit aus dem ätherischen Oele des Kauri-Busch-Copales [1]) bei dessen Aufbewahrung an einem kühlen Orte, an der Innenwand des gut

1) Niederstadt, Ueber den neuseeländischen Kauri-Busch-Copal. Dissertation Bern, 1901.

Hosted by Google

verschlossenen Gefässes eine Abscheidung von Kristallen in Form langer feiner Nadeln bemerkbar machte. Dieselben wurden sorgfältig herausgenommen und zur Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt wurde festgestellt, er lag bei 168°. Wenn auch die Ausbeute nur sehr gering war, so reichte sie doch zu einer Elementaranalyse aus. Dieselbe ergab:

0,1438 g Substanz verbrannte zu 0,3660 CO_2 und 0,1328 H_2O.
C = 69,41 berechnet für die Formel $C_9H_{16}O_2$
H = 10,26 „ „ „ „ C = 69,23 H = 10,25

D. Allgemeine Ergebnisse.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz folgende:

Der Manila-Copal II besteht aus

1. Freien Harzsäuren, von denen sämtliche amorpher Natur sind.

Bei der Ausschüttelung mit Ammoniumcarbonat, als auch bei der Ausschüttelung mit Kalihydratlösung ging keine Harzsäure in Lösung, die Harzsäuren werden quantitativ an Natriumcarbonat gebunden. Ich erhielt durch Trennung der Rohsäure, nachdem alle Kristallisationsversuche vergeblich waren, mittelst alkoholischer Bleiacetatlösung ein in Alkohol lösliches und ein in Alkohol unlösliches Bleisalz, woraus die α- und die β-Mancopalolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ abgeschieden wurden. Beide Säuren sind amorph, sie sind auch von gleicher prozentischer Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei.

2. Einem Resen, dem Mancopaloresen, welches sich völlig indifferent gegen Kali verhält. Es hat die Formel $C_{20}H_{30}O$.

3. Aetherischem Oel.

4. Wasser. Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure) und verunreinigende Substanzen.

Hosted by Google

Die prozentische Zusammensetzung ist folgende:

Soda löslicher Teil 80 %	An Natriumcarbonat gehend:	
	α- und β-Mancopalolsäure $C_{10}H_{18}O_2$	80 %
Soda unlöslicher Teil 17 %	Aetherisches Oel	5 %
	Resen	12 %
	Wasser	2 %
	Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure) und verunreinigende Substanzen	1 %

Die beiden untersuchten Manila-Copale sind zwar nicht ganz identisch, wohl aber so nahe verwandt, dass ihre Herkunft von ein und derselben Pflanze wahrscheinlich ist. Die Mancopalolsäuren beider Copale stimmen in ihrer prozentischen Zusammensetzung und ihren Eigenschaften miteinander überein, ebenso die Mancopaloresene. Auch das Verhältnis der Säuren zu dem Resen und Oel ist dasselbe. Der einzige Unterschied besteht darin, dass aus dem einen Copale eine kleine Menge einer kristallisierten Säure isoliert werden konnte, aus dem anderen nicht, und dass der letztere überhaupt nichts an Ammoncarbonat abgab.

Hosted by Google

Ueber das siebenbürgische Resina Pini von Picea vulgaris (Link).

Einleitung.

In den Berner Dissertationen von Weigel[1]), Brüning[2]) und Niederstadt[3]) ist schon in ausführlicher Weise der früheren Arbeiten auf dem Gebiete der Coniferenharzchemie Erwähnung gethan. Die Untersuchungen von Professor Tschirch, die er in seinem Werke „Die Harze und die Harzbehälter" veröffentlicht hat, geben einen genauen Ueberblick sowohl für den historischen Teil dieses Gebietes als auch für den modernen. Aus diesem Grunde habe ich es unterlassen, nochmals auf diese Arbeiten zurückzukommen, und werde ich mich nur mit der Bearbeitung meines Harzes befassen.

Mir fiel die Bearbeitung des siebenbürgischen Harzes von Picea vulgaris Link, (Pinus Abies, Pinus Picea Duroi, Pinus excelsa Lam., Abies excelsa DC.) zu.

---

1) Weigel, Ueber die Harzbalsame von Abies pectinata und Larix decidua. Dissertation Bern.

2) Brüning, Ueber die Harzbalsame von Abies canadensis (L.) Miller, Picea vulgaris Link und Pinus Pinaster Solander. Dissertation Bern.

3) Niederstadt, Ueber den neuseeländischen Kaurie-Busch-Copal und über das Harz von Pinus silvestris. Dissertation Bern.

Hosted by Google

Schrader[1]) äussert sich über den Namen Fichte: „Da in der Sprache die Namen für Fichte, Kiefer und Tanne nicht scharf unterschieden werden, so müssen die Abietineae hier zusammen behandelt werden. Eine Reihe übereinstimmender Namen geht über den Boden Europas hinaus: scrt. pî'ta-dru-, pîta-dâru, pîtu-dâru-, Pamir d. pit, griech. πίτυς, lat. pînus. Daneben besteht ein urverwandter Name des Baumharzes: scrt. jatu- „Lack, Gummi", agls. cwidu, ahd. chuti, „Kitt, Leim", lat. bitûmen „Erdpech".

Auf Europa beschränkt sich: griech. πεύκη, altpr. lit. puszìs, ahd. fiuhta, ir. ochtach (puktâ). Ebenso der gemeinsame Name des Peches: griech. πίσσα, lat. pix, altsl. piklu (ahd. pëh aus lat. pecem, vermutlich mit der römischen Kunst der Weinbereitung und Weinbehandlung entlehnt). Vgl. noch agls. cén, ahd. chien (nhd. kiefer aus kienföhre): altir. bí gl. pix (griech. βύνη·πεύκη Hes.?), während andere für das germanische Wort an Verwandtschaft mit altsl. sosna, ‚abies' (aus zosna: kizn = ahd. chien) denken (vgl. H. Pedersen I F. V, 66). Gleichungen von geringerer Ausdehnung sind lat. abies, griech. ἄβιν · ἐλάτην, οἱ δὲ πεύκην (Hes.) und slav. boru ‚Fichte', ‚Fichtenwald', agls. bearu, altn. börr ‚Wald' (eigentl. ‚Fichtenwald'). Als ein urzeitlicher Baumname darf auch ahd. tanna in Anspruch genommen werden, das dem scrt. dhánvan- ‚Bogen', genau entspricht (vgl. altn. álmr ‚Bogen aus Ulmenholz', altn. ýr und griech τόξον ‚Bogen aus Eibenholz'); doch wird man mit Rücksicht auf die Eigenschaft des Holzes der Tanne vielleicht eher mit H. Hirt I F. I, 482 von der für ahd. tanna neben ‚Tanne' bestehenden Bedeutung ‚Eiche' auszugehen haben. Griech. ἐλάτη, alb. bred-de ‚Tanne' und Birke, ahd. forha und mhd. zirbe, zirbel ‚Pinus cembra L.' (altn. tyrvidr, ‚Kienholz', ndl. teer, agls. teoro, altn. tjara ‚Teer') = lit. derwà ‚Kienholz', lett. darwa ‚Teer' und Eiche, altsl. jela

1) Schrader, Reallexikon der indogermanischen Altertumskunde.

Hosted by Google

‚Tanne‘ und Eibe, bulg. smirča, kleinruss. smraka etc. ‚Tanne‘, ‚Fichte‘ und Wachholder. Kymr. syb-wydd ‚Föhre‘ (soqo-vidu-) ist. ‚Harzbaum‘: altsl. soku, lit. sakaé „Harz“.“

Bevor ich jedoch zur Untersuchung des mir übergebenen Harzes schreite, muss ich noch bemerken, dass schon einmal ein Harz von Picea vulgaris, aus dem Jura stammend, chemisch untersucht worden ist, nämlich der Juraterpentin[1]). Das von mir untersuchte Harz stammte aus Siebenbürgen.

Die Resultate der Arbeit von Brüning über den Juraterpentin, sind kurz resümiert, folgende:

Der Juraterpentin enthält:

a) Freie Harzsäuren:

Er erhielt: durch Ausschütteln mit Ammoniumcarbonat die Picea-Pimarinsäure, welcher die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ zukommt; dieselbe ist amorph.

Durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat die kristallisierende Picea-Pimarsäure, ihr kommt die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu. Der Hauptbestandteil war amorph und liess sich durch Bleiacetat in zwei isomere Säuren, α- und β-Picea-Pimarolsäure trennen. Beide bilden Bleisalze. Sie haben die Zusammensetzung $C_{25}H_{44}O_2$.

b) Ein Resen von der Formel $C_{21}H_{36}O$, welches in Alkohol unlöslich ist.

c) Aetherisches Oel.

d) Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), Farbstoff neben geringen Mengen verunreinigender Substanz und Wasser.

Sämtliche Säuren geben nur Säurezahlen, keine sog. Verseifungszahlen.

Wir werden nun im Folgenden sehen, ob sich die beiden Harze chemisch gleich verhalten.

---

1) Brüning, Ueber die Harzbalsame von Abies canadensis (L.) Miller, Picea vulgaris Link und Pinus Pinaster Solander. Dissertation Bern.

Hosted by Google

Rohmaterial.

Das mir zur Untersuchung übergebene Harz hatte Professor Tschirch von Herrn Dr. Rossbach in Schwandorf erhalten. Es stammte von der Firma Eisner und Tritsch in Kronstadt (Siebenbürgen). Näheres über die Gewinnung desselben zu ermitteln, gelang mir nicht. Jedenfalls hat man es hier mit einem pathologischen Koniferenharze zu thun. Von einer österreichischen Harzraffinerie wurde mir berichtet, dass vor einiger Zeit rohes Fichtenharz aus Galizien waggonweise nach Wien geliefert wurde, dass jetzt aber das Sammeln von Rohharz von den Waldbesitzern verboten wurde. Ueber eine siebenbürgische Harzproduktion war nichts zu ermitteln.

Das Harz stellte ein unsauberes Gemenge von Harz, Rindenstückchen, Holz und Nadeln dar. Der Geruch war gewürzig aromatisch, es war sogar ein deutlicher Geruch nach Vanillin wahrnehmbar, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass sich bei der Oxydation des Coniferins das Zwischenprodukt Glucovanillin bildet, das bei der Spaltung in Glukose und Vanillin zerfällt.

Infolge der Verunreinigungen musste ich mir zuerst ein Reinharz darstellen. Ich löste zu diesem Zwecke 750,0 des Rohharzes in Aether und filtrierte die Flüssigkeit, um sie von den Verunreinigungen, welche etwa 20% betrugen, zu befreien. Nachdem ich die Rückstände noch wiederholt mit Aether übergossen stehen gelassen hatte, vereinigte ich die Filtrate und zog den Aether ab. Das so gewonnene Reinharz war von braunroter Farbe, undurchsichtig, von aromatischem Geruche und gewürzigem, etwas brennendem Geschmacke. In Aether, Aethyl-, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther und Terpentinöl war es völlig löslich, in Petroläther nur zum Teil, in Wasser völlig unlöslich.

Säure- und sog. Verseifungszahlen.

Die Bestimmung derselben geschah in derselben Weise, wie die beiden ersten Male. Die Ergebnisse waren folgende:

Hosted by Google

Säurezahl.

a) Direkt titriert

1 g	Harz	brauchte	4,1	ccm	n/2 KOH	= 114,8	S.Z. d.
1 „	„	„	4,1	„	„	= 114,8	
1 „	„	„	4,1	„	„	= 114,8	

b) Zurücktitriert

1 g	Harz	brauchte	4,4	ccm	n/2 KOH	= 123,2	S.Z. ind.
1 „	„	„	4,4	„	„	= 123,2	
1 „	„	„	4,4	„	„	= 123,2	

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Harz brauchte 4,5 ccm n/2 KOH	= 126,0	V.Z. k.
nach 2 × 24 Std. 1 g Harz brauchte 4,6 ccm n/2 KOH	= 128,8	
nach 3 × 24 Std. 1 g Harz brauchte 4,5 ccm n/2 KOH	= 126,6	

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Harz brauchte 4,6 ccm n/2 KOH	= 128,8	V.Z. h.
nach 2 Std. 1 g Harz brauchte 4,6 ccm n/2 KOH	= 128,8	
nach 3 Std. 1 g Harz brauchte 4,6 ccm n/2 KOH	= 128,8	

Säure- und sog. Verseifungszahlen fallen fast zusammen, man kann daher eigentlich nur von einer Säurezahl sprechen.

Jodzahl.

Auch bei diesem Harz wurde eine solche aufgestellt, sowohl bei dem Rohharz als auch bei den isolierten Harzsäuren.

Hosted by Google

1 g Harz brauchte	42,8	ccm	$n/_{10}$ J	Im Mittel	G. s. Jodzahl
1 „ „ „	42,6	„	„	42,8 =	54,36
1 „ „ „	42,9	„	„		

Trockene Destillation.

Es war mir von Wichtigkeit, auch bei diesem Harze Bernsteinsäure nachzuweisen. Genau wie im Vorhergehenden angeführt worden ist, unterwarf ich auf dem Sandbade 100 g feingepulverten Harzes der trockenen Destillation. Bei einer Temperatur von 100—170° ging neben Wasser ein gelbliches Oel über, welches stark sauer reagierte und einen eigentümlichen starken aromatischen Geruch besass. Die in einer Vorlage aufgefangene Menge betrug 10,0. Das Destillat, bei 180 bis 210° übergegangen, war schon bedeutend dunkler gefärbt, dunkelbraun; es reagierte ebenfalls noch stark sauer, der Geruch war dem des Holzessigs ähnlich. Die Ausbeute betrug gegen 30,0. Als ich die Temperatur bis 230° erhöhte, ging eine schwarzbraune Flüssigkeit über, welche starke Fluorescenz zeigte und einen typischen Teergeruch besass. Sie reagierte neutral, es waren 25 – 30,0. Das zuletzt bei 250° und höher übergehende Destillat war wieder heller gefärbt, gelblich braun, fluorescierte ebenfalls und reagierte neutral. Die Flüssigkeit erstarrte noch während der Destillation in der Vorlage zu einer breiartigen Masse. Sie roch stark nach Teer, die Ausbeute betrug 15,0. Als Rückstand verblieb wiederum Kohle.

Essigsäure wies ich wieder mit $FlCl_3$, ebenso mit H_2SO_4 und Alkohol nach, Ameisensäure mit Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung. Da sich bei der Destillation keine Sublimation von Bernsteinsäure wahrnehmen liess, vereinigte ich die leichtbeweglichen, hellen Fraktionen, ebenso die schwereren je für sich, löste sie in Aether und schüttelte sie je zweimal mit 5 % Natriumcarbonatlösung im Scheidetrichter aus. Nach Trennung der beiden Flüssigkeiten wurde die wässerige Flüssigkeit abgezogen und der anhaftende Aether durch Erwärmen

Hosted by Google

verjagt. Die mit H_2SO_4 schwach angesäuerten Flüssigkeiten wurden alsdann zur Trockne eingedampft, mit heissem absoluten Alkohol öfters extrahiert und vom ungelösten Natriumsulfat abfiltriert. Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert und ein Teil des Rückstandes mit H_2O aufgenommen. In einem Teil dieser Lösung erhielt ich dann mit neutralem Eisenchlorid versetzt, den bekannten voluminösen, zimmtbraunen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, im anderen Teil mit Chlorcalciumlösung und Alkohol den Niederschlag von Calciumsuccinat. Ebenso erhielt ich mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag von Baryumsuccinat und mit Bleiacetat einen Niederschlag von bernsteinsaurem Blei.

Die Anwesenheit von Bernsteinsäure ist hierdurch demnach erwiesen, ob sie nun im Harz schon vorhanden ist, oder sich erst bei der trockenen Destillation bildet, konnte ich auch hier nicht feststellen.

Bitterstoff.

Die Bitterkeit scheint allen Coniferenharzen eigen zu sein. Schon die Lösungsversuche des Harzes hatten beim Kochen mit Wasser einen bitteren Geschmack desselben hervorgerufen. 100 g gepulverten Harzes wurden mehrmals mit heissem destillierten Wasser übergossen. Die Filtrate wurden alsdann vorsichtig in einer Porzellanschale eingedampft, es verblieb zuletzt wieder ein dicker, zäher Extrakt. Da keine Kristallisation erhalten werden konnte, musste ich mich auf die allgemeinen Reaktionen mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Gerbsäure beschränken.

Methode der Untersuchung.

Hatten sich bei den beiden Copalen die Ausschüttelungsmethoden bewährt, so stand ich nicht an, dieselben auch bei diesem Coniferenharz anzuwenden.

Die ätherische Lösung des Harzes wurde nacheinander fraktioniert mit 1% Lösungen von Ammoniumcarbonat, Natrium-

Hosted by Google

carbonat und Kalihydrat im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen wurden dann zerlegt, die einzelnen Niederschläge gut ausgewaschen und vor Licht geschützt getrocknet. Nach Beendigung der Ausschüttelungen blieb ein gegen Alkali indifferenter Harzkörper neben ätherischem Oel zurück. Der Aether wurde abgezogen und das ätherische Oel mittelst heissem Wasserdampf abgetrieben, es blieb hierbei ein braungelber Harzkörper zurück. Den Rückstand versuchte ich nun unter Kalihydratzusatz in der Kälte sowohl wie in der Hitze zu verseifen, resp. zu spalten. Er blieb aber dagegen völlig indifferent, es konnte nichts anderes als ein Resen sein und als solches wurde es auch, wie wir sehen werden, charakterisiert.

Hosted by Google

Gang der Untersuchung.

A. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit 1 % Ammoniumcarbonatlösung.

Picipimarinsäure.

Der Ausschüttelung mit 1 % Ammoniumcarbonatlösung unterwarf ich 600 g Harz in ätherischer Lösung. Die mit verdünnter überschüssiger Salzsäure zerlegten Ausschüttelungen waren nicht bedeutend. Ich erhielt im ganzen gegen 20,0 Harzsäure, was einem Gehalte von 2 % entspricht. Zur völligen Erschöpfung dieser 600,0 genügten dreissig Ausschüttelungen mit 18 Litern einer 1 % Lösung. Die Ausbeute verteilte sich auf die einzelnen Ausschüttelungen folgendermassen:

1	Ausschüttelung	7,0 g	11	Ausschüttelung	4,0 g
2	„		12	„	
3	„		13	„	
4	„		14	„	
5	„	5,0 g	15	„	
6	„		16	„	
7	„		17	„	
8	„		18	„	
9	„		19	„	
10	„		20	„	

21	Ausschüttelung	4,0 g
22	„	
23	„	
24	„	
25	„	
26	„	
27	„	
28	„	
29	„	
30	„	

Hosted by Google

Trotzdem ich die Rohsäure wiederholt in Aether gelöst und mit 1 % Ammoniumcarbonatlösung ausgeschüttelt hatte, war es mir nicht möglich, dieselbe als völlig weisses Pulver zu erhalten, sie blieb immer etwas gefärbt. Die durch wiederholtes Ausschütteln gereinigte und getrocknete Säure stellte ein lockeres, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Sie löste sich völlig in Aether, Aethyl-, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Terpentinöl etc., auch wieder mit Ausnahme von Petroläther und Wasser, denn in letzterem war sie völlig unlöslich. Die alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion.

Mit zahlreichen Versuchen die Säure zur Kristallisation zu bringen, kam ich nicht zum Ziel. Ich versuchte dann noch Trennungen mit festem Kali und alkoholischer Bleiacetatlösung vorzunehmen, hatte aber damit ebensowenig Erfolg, die Säure war einheitlich. Sie schmolz zwischen 130 und 135° und war optisch inaktiv.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: rötlich-rotbraun-dunkelolivgrün.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: gelbbraun.
   Chloroform: farblos.
   Tropfenfärbung: farblos.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: bläulich-grün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rot.
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: grün-rotbraun.

Die Elementaranalyse der im Exsiccator über H_2SO_4 gut getrockneten Säure ergab:

Hosted by Google

0,1500 g	Substanz	verbrannte	zu	0,4041	CO_2	und	0,1361	H_2O
0,1246 „	„	„	„	0,3358	„	„	0,1152	„
0,1689 „	„	„	„	0,4558	„	„	0,1594	„
0,1811 „	„	„	„	0,4878	„	„	0,1658	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	73,47	73,50	73,59	73,46	73,50
H =	10,08	10,27	10,48	10,17	10,25

Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{20}O_2 = 196$

$C = 73,47$ $H = 10,20$

Titration.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g	Säure	brauchte	10,3	ccm	n/2	KOH	= 288,4	S.Z. d.
1 „	„	„	10,2	„	„	„	= 285,6	
1 „	„	„	10,2	„	„	„	= 285,6	

b) Zurücktitriert.

1 g	Säure	brauchte	10,2	ccm	n/2	KOH	= 285,6	S.Z. ind.
1 „	„	„	10,3	„	„		= 288,4	
1 „	„	„	10,3	„	„		= 288,4	

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege.

nach 1 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 10,3 ccm n/2 KOH = 288,4
nach 2 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 10,4 ccm n/2 KOH = 291,2
nach 3 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 10,3 ccm n/2 KOH = 288,4

V. Z. k.

Hosted by Google

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 10,2 ccm $n/_2$ KOH = 285,6		
nach 2 Std. 1 g Säure brauchte 10,3 ccm $n/_2$ KOH = 288,4		V.Z. h.
nach 3 Std. 1 g Säure brauchte 10,3 ccm $n/_2$ KOH = 288,4		

Säure- und sog. Verseifungszahlen stimmen hier überein.

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 10,25 ccm $n/_2$ KOH = 0,1996 K
100 „ „ brauchen 19,69 K
Das Monokaliumsalz d. Formel $C_{12}H_{19}KO_2$ verlangt 19,89 % K

Jodzahl.

1 g Säure brauchte 50,8 ccm $n/_{10}$ J
1 g „ „ 50,9 „ „ „
1 g „ „ 50,5 „ „ „

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 50,7 ccm $n/_{10}$ J = 0,6438 J
100 g „ brauchen = 64,38 J
Die Monojodverbindung d. Formel $C_{12}H_{19}JO_2$ verl. = 64,79 % J

Ausschüttelung mit 1% Natriumcarbonatlösung.

Nach völliger Erschöpfung der ätherischen Harzlösung mittelst Ammoniumcarbonatlösung ging ich zur fraktionierten Ausschüttelung derselben mit 1 % Natriumcarbonatlösung über. Fünfzig Ausschüttelungen waren hier nötig, bis sich beim Zerlegen der vom Aether befreiten Ausschüttelungen durch verdünnte HCl keine Trübung mehr zeigte. Die Ausbeute an Harzsäure war reich, sie betrug etwa die Hälfte des in Arbeit genommenen Rohharzes 300,0 = 50 %.

Die fünfzig Ausschüttelungen verteilten sich folgendermassen:

Hosted by Google

1	Ausschüttelung	= 15,0 g	16	Ausschüttelung	= 9,0 g
2	„	= 15,0 „	17	„	= 8,0 „
3	„	= 14,0 „	18	„	= 8,0 „
4	„	= 14,0 „	19	„	= 8,0 „
5	„	= 14,0 „	20	„	= 7,0 „
6	„	= 13,0 „	21	„	= 7,0 „
7	„	= 12,0 „	22	„	= 7,0 „
8	„	= 12,0 „	23	„	= 7,0 „
9	„	= 12,0 „	24	„	= 7,0 „
10	„	= 11,0 „	25	„	= 6,0 „
11	„	= 10,0 „	26	„	= 6,0 „
12	„	= 10,0 „	27	„	= 6,0 „
13	„	= 10,0 „	28	„	= 5,0 „
14	„	= 10,0 „	29	„	= 4,0 „
15	„	= 9,0 „	30	„	= 4,0 „

30—35	Ausschüttelung	= 6,0 g
35—40	„	= 6,0 „
40—45	„	= 4,0 „
45—50	„	= 4,0 „

Die durch Sodalösung erhaltenen Ausschüttelungen waren wieder mehr oder weniger rötlich gefärbt. Deshalb wurden sie nochmals in Aether gelöst und erneut mit der gleich starken Sodalösung fraktioniert ausgeschüttelt. Die auf diese Weise gewonnene und getrocknete Rohsäure stellte ein reinweisses, amorphes, lockeres Pulver dar und war ohne Geruch und Geschmack. Löslich war sie in allen schon genannten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Folgende Färbungen wurden bei den Phytosterinreaktionen beobachtet.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: tiefviolettrot, blau, graublau, blaugrün.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: rotbraun.
   Chloroform: farblos.
   Tropfenfärbung: farblos.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: graugrün.

Hosted by Google

4. Tschugaeff'sche Reaktion:
Flüssigkeit: rot.
Fluorescenz: eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion:
Färbungen: blau, rotbraun.

Titration.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g	Rohsäure	brauchte	5,9	ccm	n/2 KOH	= 165,2	S.Z. d.
1 „	„	„	5,8	„	„	= 162,4	
1 „	„	„	5,9	„	„	= 165,2	

b) Zurücktitriert.

1 g	Rohsäure	brauchte	6,2	ccm	n/2 KOH	= 173,6	S.Z. ind.
1 „	„	„	6,2	„	„	= 173,6	
1 „	„	„	6,2	„	„	= 173,6	

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege.

nach 1 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 6,2 ccm n/2 KOH = 173,6
nach 2 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 6,2 ccm n/2 KOH = 173,6
nach 3 × 24 Std. 1 g Rohsäure brauchte 6,2 ccm n/2 KOH = 173,6
} V.Z. k.

b) Auf heissem Wege.

nach 1 Std. 1 g Rohsäure brauchte 6,2 ccm n/2 KOH = 173,6
nach 2 Std. 1 g Rohsäure brauchte 6,2 ccm n/2 KOH = 173,6
nach 3 Std. 1 g Rohsäure brauchte 6,2 ccm n/2 KOH = 173,6
} V.Z. h.

Hosted by Google

Jodzahl.

1 g	Rohsäure	braucht	30,5	ccm	$n/_{10}$	J
1 „	„	„	30,5	„	„	„
1 „	„	„	30,5	„	„	„

Piceapimarsäure.

Um aus der Rohsäure eine kristallisierende Säure zu erhalten, wandte ich auch diesmal wieder ein Gemisch gleicher Teile Aethyl-Methylalkohol an, denn dieses hatte sich bis jetzt bei allen Harzarbeiten als das geeignetste Kristallisationsmittel erwiesen. Nach längerem Stehen, hauptsächlich in der Kälte, zeigten sich reichliche Ansätze einer Kristallisation, allerdings neben grossen Mengen einer dunkelgefärbten Schmiere, welche das Umkristallisieren bedeutend erschwerten und Verluste an kristallisierender Säure verursachten. Dennoch erhielt ich schöne Kristalle in Drusen; sie entsprachen der Pimarsäure. Nach öfterem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt dieser Säure konstant, er lag bei 145°. In ihrer Löslichkeit gleicht sie den kristallisierenden Säuren der Coniferenharze, sie ist in den schon mehrfach angeführten Lösungsmitteln ohne Farbe löslich, selbst in Petroläther. Die weingeistige Lösung reagierte schwach sauer, eine ebensolche 5% Lösung drehte die Polarisationsebene nicht. Eine Methoxylgruppe war nicht nachzuweisen nach der Methode von Zeissl. Ebenso gelang es nicht, die Säure zu acetylieren. In der Litteratur findet sich die Angabe, dass es Vesterberg gelungen sei, die Pimarsäure in eine Dextroprimarsäure mit dem Schmelzpunkt 210°—211° und in eine Lävopimarsäure mit dem Schmelzpunkt 140° bis 150° zu zerlegen. Vesterberg sagt allerdings selbst, dass ihm der Versuch nur zufällig gelungen sei und zwar durch freiwilliges Verdunstenlassen einer alkoholischen Lösung der Pimarsäure. Auch ich versuchte eine solche Zerlegung durchzuführen, leider aber ohne Erfolg.

Hosted by Google

Die reine Säure erlitt in trockenem Zustande und in gut verschlossenem Glasgefässe aufbewahrt, selbst nach Monaten keine Veränderung oder Zersetzung.

Die wiederholt umkristallisierte, gepulverte und im Exsiccator über H_2SO_4 gut getrocknete Säure ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0,1235 g	Substanz	verbrannte	zu	0,3595	CO_2	und	0,1105	H_2O
0,1458 „	„	„	„	0,4249	„	„	0,1301	„
0,1920 „	„	„	„	0,5599	„	„	0,1721	„
0,1741 „	„	„	„	0,5082	„	„	0,1524	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	79,31	79,47	79,53	79,60	79,48
H =	9,94	9,99	9,95	9,72	9,90

Berechnet für die Formel: $C_{20}H_{30}O_2$

C = 79,47 H = 9,94.

Ich führte dann noch die Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls nach der Beckmann'schen Methode aus.

Das Molekulargewicht für $C_{20}H_{30}O_2$ = 302. Die nach der Beckmann'schen Methode mit der von mir isolierten Säure ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen stehen in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten Werte. Auf jeden Fall ist es als erwiesen zu betrachten, dass eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen ist.

Titration.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1 g Säure brauchte 6,68 ccm $n/_2$ KOH = 187,04

b) Zurücktitriert.

1 g Säure brauchte 6,7 ccm $n/_2$ KOH = 187,6

Hosted by Google

Lösungsmittel: Aceton = Siedepunkt 56°. — Konstante molekulare Siedeerhöhung für 100 g Aceton = 16,941°.

Versuch No.	g Lösungsmittel	g Substanz (in Pastillenform)	Beobachtete Erhöhung			Gefund. Molekulargewicht		Molekulargew. berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$
	Aceton		Erhöhung des Thermometers	Erhöhung für die gesamte Substanz	Erhöhung für die einzelne Pastille	Einzelne Werte	Im Mittel	
1	20,6130	1 Past. 0,0735	Konst.: $\frac{1,90°}{1,92°}$	0,02°	0,02°	301	296	$C_{20} = 240$ $H_{30} = 30$ $O_2 = 32$ 302
2	20,6130	2 Past. $\frac{0,0755}{0,1490}$	1,938°	0,038°	0,018°	322		
3	20,6130	3 Past. $\frac{0,0721}{0,2211}$	1,963°	0,063°	0,025°	288		
4	20,6130	4 Past. $\frac{0,0749}{0,2960}$	1,982°	0,082°	0,019°	296		
5	20,6130	5 Past. $\frac{0,0719}{0,3679}$	2,011°	0,111°	0,029°	272		

Hosted by Google

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege.

nach 24 Std. 1 g Säure brauchte 6,7 ccm $n/_2$ KOH = 187,6

b) Auf heissem Wege.

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 6,7 ccm $n/_2$ KOH = 187,6

Die Säurezahl ist also gleich die Verseifungszahl.

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 6,7 ccm $n/_2$ KOH	= 0,1306	K
100 „ „ brauchen	13,06	K
Das Monokaliumsalz der Formel $C_{20}H_{29}KO_2$ verl.	12,82 %	K

Jodzahl.

1 g Säure brauchte 27,9 ccm $n/_{10}$ J	= 0,3543	J
100 „ „ brauchen	35,43	J
Die Monojodverbindung d. Formel $C_{20}H_{29}JO_2$ verlangt	35,52 %	J

Salze der Piceapimarsäure.

Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz stellte ich durch Versetzen einer heissen gesättigten Lösung der reinen Säure in verdünnter KOH dar, welches beim Erkalten zu einer weissen seifenartigen Masse erstarrte. Das Kaliumsalz bestand aus kleinen spitzen Nadeln, welche bei einer Temperatur von 100° getrocknet wurden.

0,4125 g Kaliumsalz der Analyse unterworfen, gaben

0,1038 K_2SO_4 = 0,0471 K = 11,41 % K

Die Formel $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt = 11,47 % K

Silbersalz.

Dieses wurde dadurch gewonnen, dass ich einer alkoholischen Lösung der Säure eine alkoholische Lösung von Silbernitrat im Ueberschuss zusetzte und tropfenweise sehr verdünnte alkoholische Ammoniakflüssigkeit hinzugab. Als feine, weisse,

Hosted by Google

voluminöse Flocken fiel das Silbersalz aus; die Flocken wurden alsdann auf einem Filter gesammelt und so lange mit H_2O ausgewaschen, bis sie vom überschüssigen Silbernitrat befreit waren; alsdann im Trockenschrank bei 75—80° getrocknet.

In Wasser ist das Salz unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in einem geringen Ueberschuss von Ammonik, am Lichte veränderte es sich nicht. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3487 g Silbersalz hinterliess beim Veraschen und Glühen bis zur Gewichtskonstanz einen Rückstand von 0,0933 metallisches Silber = 26,72 % Ag.

Die Formel $C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt nach der Berechnung einen Gehalt von 26,40 % Ag.

Bleisalz.

Durch Ausfällen einer alkoholischen Lösung der Säure mittelst einer alkoholischen Bleiacetatlösung wurde das Bleisalz gewonnen. Der hierbei entstandene Niederschlag fiel in weissen Flocken aus; derselbe wurde abfiltriert, mit H_2O ausgewaschen und zwar solange, bis auf Zusatz von H_2SO_4 zum Waschwasser keine Trübung mehr auftrat. Das auf diese Weise erhaltene Salz bestand bei mikroskopischer Betrachtung aus feinen Nädelchen; es war in Wasser unlöslich, ebenso in Aether und Alkohol.

0,2974 Bleisalz ergab im Platintiegel verascht
0,0750 Pb und mit H_2SO_4 als $PbSO_4$ bestimmt =
0,1098 $PbSO_4$ = 25,21 % Pb.
Die Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ verlangt 25,58 % Pb.

Calciumsalz.

Dieses Salz gewann ich durch Umsetzen des Kalisalzes mittelst Chlorcalcium als weissen, flockigen Niederschlag, welcher in H_2O unlöslich ist, schwer löslich in Alkohol, leichtlöslich in Aether. Das bei 100° getrocknete Salz ergab, der Analyse unterworfen, folgendes Resultat:

Hosted by Google

0,3476 g des getrockneten Salzes mit H_2SO_4 im Platintiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht, gaben

0,0746 $CaSO_4$ = 0,0219 Ca = 6,31 % Ca.

Die Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2$ Ca verlangt 6,23 % Ca.

Die Phytosterinreaktionen verliefen folgendermassen:

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: kirschrot-violett-blau-braunrot-olivgrün.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: braungelb und Fluorescenz.
   Chloroform: farblos.
   Tropfenfärbung: farblos.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: violett-olivgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: rosarot.
   Fluorescenz: eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: blau-violett.

Ueberblickt man das Gesamtresultat der vorgenommenen Untersuchungen, so kommt man zu dem Schluss, dass hier Pimarsäure vorliegen muss, denn die Kristallisation, die molekulare Zusammensetzung und die Bildung neutraler Salze stimmen vollständig mit den schon früher untersuchten überein. Die Ausbeute an Pimarsäure betrug 3—4%.

α- und β-Picipimarolsäure.

Die Hauptmenge der durch Natriumcarbonat isolierten Harzsäure war amorpher Natur. Ich behandelte daher eine Probe der von den Kristallen befreiten Mutterlauge, die selbst nach monatelangem Stehen keine Kristalle von Piceapimarsäure mehr ergab, mit alkoholischer Bleiacetatlösung, ob sich vielleicht eine Trennung hier vornehmen liess. Auch hier konnte ich auf diese Weise eine Trennung in eine α- und in eine β-

Hosted by Google

Säure vornehmen. Niederschlag und Filtrat, die beide Harzsäure enthielten, behandelte ich je für sich zur Isolierung derselben in der schon beim Manila-Copal ausführlich beschriebenen Weise. Der mit Bleiacetat fällbaren Säure wurde der Name α-Picipimarolsäure beigelegt, der mit Bleiacetat nicht fällbaren der Name β-Picipimarolsäure.

Die getrennten Säuren löste ich dann je für sich in Aether und reinigte sie nochmals durch Ausschütteln mit 1% Natriumcarbonatlösung. Beide Säuren stellten in getrocknetem Zustande weisse, voluminöse, geruch- und geschmacklose Pulver dar; Kristallisationsversuche verliefen bei beiden Säuren resultatlos. In ihrer Löslichkeit unterscheiden sich beide Säuren gar nicht, sie zeigten dasselbe Löslichkeitsverhältnis wie die kristallisierende Säure. Ihre alkoholischen Lösungen reagierten schwach sauer; eine 5% alkoholische Lösung beider drehte die Polarisationsebene nicht; sie waren optisch inaktiv. Auch die Schmelzpunkte waren wenig voneinander unterschieden. Die α-Picipimarolsäure begann unter Braunfärbung bei 90° zu sintern und war bei 95°—96° völlig geschmolzen. Die β-Picipimarolsäure fing bei 88° an zu sintern und war bei 93°—94° geschmolzen.

Phytosterinreaktionen.

α-Picipimarolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion:
   Färbungen: kirschrot-violett-blau-gelbbraun.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: bräunlichgelb, mit Fluorescenz.
   Chloroform: farblos.
   Tropfenfärbung: farblos.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: rötlich-olivgrün.

Hosted by Google

4. Tschugaeff'sche Reaktion:
Flüssigkeit: rosarot.
Fluorescenz: eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion:
Färbungen: grün, blau, rötlich.

β-Picipimarolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion:
Färbungen: kirschrot-violett-blau-rötlichbraun-gelbbraun.

2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
H_2SO_4: braunrot mit Fluorescenz.
Chloroform: farblos.
Tropfenfärbung: farblos.

3. Mach'sche Reaktion:
Rückstand: rötlich-blaugrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion:
Flüssigkeit: rot.
Fluorescenz: eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion:
Färbungen: grün-blau-rötlich.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrockneten Säuren ergab:

α-Picipimarolsäure.

0,1596	g	Substanz	verbrannte	zu	0,4520	CO_2	und	0,1478	H_2O
0,1230	„	„	„	„	0,3520	„	„	0,1166	„
0,1496	„	„	„	„	0,4289	„	„	0,1378	„
0,1527	„	„	„	„	0,4394	„	„	0,1438	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	78,14	78,12	78,18	78,47	78,23
H =	10,29	10,53	10,23	10,46	10,38

Hosted by Google

β-Picipimarolsäure.

0,1100	g	Substanz	verbrannte	zu	0,3170	CO_2	und	0,1022	H_2O
0,1268	„	„	„	„	0,3650	„	„	0,1135	„
0,1875	„	„	„	„	0,5402	„	„	0,1723	„
0,1634	„	„	„	„	0,4703	„	„	0,1521	„

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	78,69	78,50	78,57	78,49	78,56
H =	10,22	10,42	10,21	10,34	10,30

Mithin:

	α-Picipimarolsäure (i. Mittel)	β-Picipimarolsäure (i. Mittel)	Berechnet für $C_{18}H_{28}O_2 = 276$
C =	78,23	78,56	78,26
H =	10,38	10,30	10,15

Berücksichtigt wurde noch die Formel: $C_{19}H_{30}O_2$
C = 78,62 H 10,34

Titration.

α-Picipimarolsäure.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1	g	Säure	brauchte	7,2	ccm	n/2 KOH	= 201,6	S. Z. d.
1	„	„	„	7,1	„	„	= 198,8	
1	„	„	„	7,2	„	„	= 201,6	

b) Zurücktitriert.

1	g	Säure	brauchte	7,3	ccm	n/2 KOH	= 204,4	S.Z. ind.
1	„	„	„	7,2	„	„	= 201,6	
1	„	„	„	7,2	„	„	= 201,6	

Hosted by Google

Sog. Verseifungszahl

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 7,4 ccm $n/_2$ KOH = 207,2
nach 2 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 7,2 ccm $n/_2$ KOH = 201,6
nach 3 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 7,3 ccm $n/_2$ KOH = 204,4
} V.Z. k.

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 7,2 ccm $n/_2$ KOH = 201,6
nach 2 Std. 1 g Säure brauchte 7,1 ccm $n/_2$ KOH = 198,8
nach 3 Std. 1 g Säure brauchte 7,1 ccm $n/_2$ KOH = 198,8
} V. Z. h.

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 7,2 ccm $n/_2$ KOH = 0,1404 K
100 „ „ brauchen 14,04 K
Das Monokaliumsalz der Formel $C_{18}H_{27}KO_2$ verl. 14,13 % K

Jodzahl.

1 g Säure brauchte 36,4 ccm $n/_{10}$ J
1 „ „ „ 36,0 „ „
1 „ „ „ 36,6 „ „

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 36,2 ccm $n/_{10}$ J = 0,4597 J
100 „ „ brauchen = 45,97 J
Die Monojodverbindung der Formel $C_{18}H_{27}JO_2$
verlangt = 46,01 % J

Hosted by Google

β-Picipimarolsäure.

Säurezahl.

a) Direkt tritriert.

1 g	Säure	brauchte	7,4	ccm	n/2 KOH	= 207,2	S.Z. d.
1 „	„	„	7,3	„	„	= 204,4	
1 „	„	„	7,4	„	„	= 207,2	

b) Zurücktitriert.

1 g	Säure	brauchte	7,4	ccm	n/2 KOH	= 207,2	S.Z. ind.
1 „	„	„	7,3	„	„	= 204,4	
1 „	„	„	7,3	„	„	= 204,4	

Sog. Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Wege

nach 1 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 7,2 ccm n/2 KOH = 201,6
nach 2 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 7,3 ccm n/2 KOH = 204,4
nach 3 × 24 Std. 1 g Säure brauchte 7,3 ccm n/2 KOH = 204,4

} V.Z. k

b) Auf heissem Wege

nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 7,4 ccm n/2 KOH = 207,2
nach 2 Std. 1 g Säure brauchte 7,4 ccm n/2 KOH = 207,2
nach 3 Std. 1 g Säure brauchte 7,4 ccm n/2 KOH = 207,2

} V.Z. h.

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 7,4 ccm n/2 KOH = 0,1422 K
100 „ „ brauchen 14,22 K
Das Monokaliumsalz der Formel $C_{18}H_{27}KO_2$ verl. 14,13 % K

Hosted by Google

Jodzahl.

1 g Säure brauchte 36,6 ccm $n/_{10}$ J
1 „ „ „ 36,4 „ „
1 „ „ „ 36,5 „ „

Im Mittel.

1 g Säure brauchte 36,5 ccm $n/_{10}$ J = 0,4635 J
100 „ „ brauchen 46,35 J
Die Monojodverbindung der Formel $C_{18}H_{27}JO_2$ verl. 46,01 % J

Ausschüttelung mit Kalihydratlösung.

Nach Beendigung der Ausschüttelungen mit Natriumcarbonatlösung ging ich zur Ausschüttelung mit 1 % Kalihydratlösung über.

Beim Eintragen der Harzseifenlösung in angesäuertes H_2O konnte ich keine Abscheidung noch Trübung wahrnehmen. Auch stärkere Lösungen (2 % und 5 %) erzielten kein besseres Resultat, ein Beweis, dass sämtliche Harzsäuren durch vorgenannte Lösungen isoliert waren.

Doch gelang es mir bei dieser Gelegenheit, einer kleinen Menge des die Färbung hervorrufenden Farbstoffes habhaft zu werden, indem er sich beim Ausschütteln an der Trennungszone der wässrigen und der ätherischen Schicht als rotes Pulver abschied. Wahrscheinlich hat man es hier mit einem Phlobaphen zu thun, der sich im Holz und Rinde der Rottanne vorfindet und bei der Bildung und Ausfliessen des Harzsaftes gelöst wird und dessen Färbung zum Teil mit bedingt. Der Farbstoff löste sich in Alkohol mit purpurroter Farbe, aus welchem er sich auf Zusatz von Wasser wieder abscheiden liess. Ebenso war er in verdünntem Alkali löslich und durch Säure aus dieser Lösung wieder fällbar. In Aether dagegen war er unlöslich.

B. Picoresen.

Auf dieselbe Weise wie früher, wurde, nachdem die ätherische Lösung des Harzes durch fraktioniertes Ausschütteln

Hosted by Google

erschöpft war, der Aether auf dem Dampfbade abdestilliert. Hierbei verblieb ein rotgelber, aromatisch riechender, weicher Harzklumpen, welcher aus ätherischem Oel und einem resenartigen Körper bestand. Derselbe wurde von dem ätherischen Oele durch Destillation des letzteren mit heissem Wasserdampf getrennt. Nachdem das Oel abdestilliert war, prüfte ich den zurückgebliebenen Harzkörper auf sein Verhalten gegen Kalihydrat, er blieb sowohl in der Kälte als auch in der Hitze völlig indifferent gegen dasselbe. Durch vielmaliges Lösen in Alkohol und Eingiessen dieser Lösung in angesäuertes Wasser gelang es mir, auch dieses Mal das Resen als flockige Abscheidung zu erhalten. Dieses dann abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet, stellte ein voluminöses, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Es gelang mir aber nicht das Resen in kristallinischer Form zu erhalten. Löslich war es in Aether, Aethyl-Methylalkohol, Benzol etc., wenig in Petroläther; die alkoholische Lösung war gegen Lackmus völlig indifferent. Der Schmelzpunkt lag zwischen 90° und 95°. Die Ausbeute betrug 15 %.

Die Phytosterinreaktionen waren folgende:

1. Liebermann'sche Reaktion.
   Färbungen: rötlich-rotbraun-braun.
2. Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:
   H_2SO_4: goldgelb, mit Fluorescenz.
   Chloroform: farblos.
   Tropfenfärbung: undeutlich.
3. Mach'sche Reaktion:
   Rückstand: rötlich-olivgrün-grau.
4. Tschugaeff'sche Reaktion:
   Flüssigkeit: farblos.
   Fluorescenz: nicht vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion:
   Färbungen: kirschrot.

Hosted by Google

Die Elementaranalyse der über konzentrierter H_2SO_4 im Exsiccator getrockneten Substanz ergab

0,1845 g	Substanz	verbrannte	zu	0,5631 CO_2	und	0,1825 H_2O
0,1573 „	„	„	„	0,4793 „	„	0,1578 „
0,1212 „	„	„	„	0,3694 „	„	0,1182 „

In Prozenten gefunden:

	I	II	III	Im Mittel
C =	83,23	83,04	83,12	83,13
H =	10,99	11,14	10,83	10,99

Berechnet für die Formel $C_{19}H_{30}O$

C = 83,21 H = 10,95.

Berücksichtigt wurden noch die Formeln

$C_{18}H_{28}O$	$C_{20}H_{32}O$
C = 83,07 H = 10,77	C = 83,33 H = 11,11

C. Aetherisches Oel.

Das von dem Resen durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene ätherische Oel wurde im Scheidetrichter durch Aussalzen von dem Wasser getrennt und dann über $CaCl_2$ getrocknet. Das frisch destillierte Oel war von schwach gelblicher Farbe, dünnflüssig, leichtbeweglich und hatte den Geruch des Terpentinöls, im Gegensatz zu dem ätherischen Oel des Juraterpentins, denn dieses roch aromatischer. Der Geschmack war aromatisch, brennend. Im frischen Zustande zeigte es neutrale Reaktion, nahm jedoch bei längerem Stehen an der Luft sauere Reaktion an, färbte sich mehr und mehr gelb und verharzte zuletzt. Mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, fetten Oelen etc., mischte es sich in jedem Verhältnis klar. Das spec. Gewicht betrug bei 15° C 0,870; der Siedepunkt lag zwischen 175° und 180°.

Um den Prozentgehalt des Harzes an ätherischem Oel zu bestimmen, unterwarf ich 100,0 feingepulverten Harzes der Destillation mit heissem Wasserdampf solange, bis das übergehende H_2O klar war und keine Oeltropfen mehr obenauf-

Hosted by Google

schwammen. Im Scheidetrichter trennte ich dann das Oel vom Wasser durch Aussalzen und trocknete es über $CaCl_2$. Die Ausbeute betrug circa 30,0 = 30 %.

Verarbeitung der beim Ausschütteln der ätherischen Lösung des Harzes mit 1 % Ammoniumcarbonatlösung erhaltenen Abscheidung.

Beim Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1 % Ammoniumcarbonatlösung schied sich gegen Ende dieser Ausschüttelungen am Boden des Scheidetrichters ein unlöslicher Körper ab. Derselbe war rötlich gefärbt und roch kräftig nach ätherischem Oel. Da die Vermutung nahe lag, dass die Abscheidung ein unlösliches Ammoniumsalz sein könnte, behandelte ich sie mit Aether, welchem ich nach und nach verdünnte H_2SO_4 hinzufügte, um das unlösliche Ammoniumsalz in ein schwefelsaures, lösliches überzuführen. Der Versuch misslang, die Abscheidung blieb unlöslich. Auch eine Behandlung mit HCl führte zu keinem Resultat. Ich unternahm dann noch Lösungsversuche mit Natriumcarbonat- und Kalihydratlösungen, doch gaben auch diese, selbst mit stärkeren Lösungen, negative Resultate.

Ich unterwarf jetzt die gesamte Abscheidung, um sie von dem anhaftenden ätherischen Oele zu befreien, der Destillation mit heissem Wasserdampf. Nach Entfernung des ätherischen Oeles verblieb ein gelblich gefärbter Harzkörper, welcher sich sowohl in der Kälte als auch in der Wärme gegen Kali indifferent verhielt. Dem Aussehen und der Beschaffenheit nach glich er ganz dem im Vorhergehenden beschriebenen Resen, so dass man annehmen muss, dass infolge der Ausschüttelungen die ätherische Lösung durch Lösen des Aethers in H_2O zu sehr verdünnt wurde und das Resen ausfallen liess.

Auch gelang es mir hier, das Resen in festem Zustande zu erhalten. Die angestellten Phytosterinreaktionen und Resultate bei der Verbrennung bestätigten meine Vermutung:

Hosted by Google

0,1723 g Substanz verbrannte zu 0,5239 CO_2 und 0,1700 H_2O
0,1489 „ „ „ „ 0,4543 „ „ 0,1467 „

In Prozenten gefunden:

	I	II	Im Mittel
C =	83,21	82,92	83,07
H =	10,96	10,94	10,94

Berechnet für $C_{19}H_{30}O$
C = 83,21 H = 10,95.

D. Allgemeine Ergebnisse.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz folgende:

Das siebenbürgische Resina Pini besteht aus:

a) Freien Harzsäuren, von denen die eine kristallinischer Natur ist, die Hauptmenge amorpher Natur. Durch Ausschütteln mit Ammon. carb. erhielt ich die amorphe Picipimarinsäure, welcher die Formel $C_{12}H_{20}O_2$ zukommt.

Durch Ausschütteln mit Natr. carb. erhielt ich drei Säuren, von denen die eine, der geringste Teil, kristallinisch ist. Diese Säure nannte ich Piceapimarsäure, ihr kommt die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu.

Die Hauptmenge ist amorph und ist durch alkoholische Bleiacetatlösung in zwei isomere Säuren, in α- und β-Picipimarolsäure zu zerlegen. Sie haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_2$.

b) Einem Resen von der Formel: $C_{19}H_{30}O$.

c) Aetherischem Oel.

d) Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), Farbstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen.

Sämtliche Säuren geben nur Säurezahlen.

Hosted by Google

Die prozentische Zusammensetzung ist folgende:

Soda löslicher Teil circa 52 %	An Ammon. carb. gehend:	
	Picipimarinsäure $C_{12}H_{30}O_2$	2 %
	„ Natr. carb. gehend:	
	Piceapimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$	2 %
	α- und β-Picipimarolsäure $C_{18}H_{28}O_2$	48 %
Soda unlöslicher Teil circa 45 %	ätherisches Oel	30 %
	Resen $C_{19}H_{30}O$	15 %
	Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), Wasser, Farbstoff und verunreinigende Substanzen	3 %

Ziehen wir nun einen Vergleich zwischen der Arbeit von Brüning und der meinigen, so kommt man zu dem Resultat, dass sich beide Harze chemisch nicht gleich verhalten. Gemeinsam ist ihnen nur die kristallisierende Säure von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$; die amorphen Säuren differieren sowohl im Gehalt an Kohlenstoff, als auch im Gehalt an Wasserstoff. Auch das Resen ist von anderer Zusammensetzung.

Woher nun diese Verschiedenheit kommt, lässt sich vorläufig nicht bestimmen.

Die Entscheidung zu welcher Pflanze das untersuchte Harz gehörte, war in vorliegendem Falle leicht, denn das Harzprodukt war derartig mit Pflanzenresten durchsetzt, dass beim Extrahieren des Rohharzes 20 % Pflanzenreste zurückblieben. Diese Pflanzenreste wurden einer morphologischen und anatomischen Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich zunächst, dass dieselben fast ausschliesslich aus Rindenstücken und Nadeln einer Conifere bestanden. Die Nadeln liessen

Hosted by Google

sich durch morphologische und anatomische Untersuchungen als zu Picea vulgaris gehörig feststellen. Befreit man nämlich die Nadeln durch längeres Liegenlassen in Alkohol vollständig von dem anhängenden Harz, legt sie dann in Wasser und untersucht mikroskopische Schnitte derselben, so zeigen sie den für Picea charakteristischen rhombischen Querschnitt. Harzkanäle waren an den Längsseiten meist je einer rechts und links vom Nervenbündel unmittelbar unter der Epidermis wahrzunehmen, bisweilen auch nur einer. Die Länge der Nadel betrug circa 10 mm, ihre Breite in der einen Richtung im Durchschnitt 0,2 mm, in der anderen Richtung im Durchschnitt 0,5 mm. Bei Picea vulgaris aus dem botanischen Garten zu Bern wurde beobachtet: Länge 8—12 mm, Breite in der einen Richtung im Durchschnitt 0,2 mm, in der anderen im Durchschnitt 0,5 mm.

Die auserlesenen Rindenstücke gehörten sämtlich dickeren Rinden zu, es waren ausschliesslich Rindenreste einer Conifere und liess ich auch hier die Zugehörigkeit zu Picea vulgaris feststellen. An der Peripherie war Borkenbildung zu beobachten, die Korkplatten bisweilen schichtenweise sklerotisiert. In der primären Rinde fanden sich einzelne oder zu Gruppen vereinigten Sklereïden, die bisweilen fast die Gestalt von Astroklereïden annahmen. Neben diesen Sklereïden finden sich vereinzelte Kristallzellen, welche in eine braune Masse eingebettet eine oder mehrere wohlausgebildete Oxalatkristalle führen. Ferner trifft man darin ziemlich grosse schizogene Sekretgänge. In der sekundären Rinde fehlen die Harzgänge, die Siebröhren bilden breite Bänder. Auch in der sekundären Rinde finden sich Inseln von Sklereïden.

Vergleicht man diesen Bau mit dem Bau von Picea vulgaris abgelösten Rindenstücken, so zeigt sich ein bis ins Detail gehende Uebereinstimmung sobald man gleich dicke Rinden miteinander vergleicht. Der einzige Unterschied der sich bemerklich macht, ist der, dass die Sklereïden der aus

Hosted by Google

dem Harz ausgelesenen Rindenstücke etwas mehr den Charakter von Astrosclereïden besassen. Trotzdem dürfte kein Zweifel sein, dass sowohl die Nadeln, wie die ausgelesenen Rindenstücke von Picea vulgaris stammen, vielleicht von einer Varietät dieser Pflanze.

Somit könnte man dann, auf zahlreichen analogen Fällen fussend und von der jedenfalls berechtigten Auffassung ausgehend, dass die beigemengten Pflanzenreste zu dem Baum gehören, welcher das Harz lieferte, schliessen, dass das Harz in der That von Picea vulgaris oder einer Varietät dieser Pflanze gesammelt wurde.

Zum Schlusse sei es mir gestattet Herrn Prof Dr. A. Tschirch, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die Unterstützung und Ratschläge, mit der er jederzeit die Arbeit gefördert hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Hosted by Google